

TDPAD Untersuchungen in valenzfluktuierenden Cer Systemen

Inauguraldissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Marlies Luszik-Bhadra
aus Delmenhorst

- Mai 1985 -

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548822_0036

TDPAD Untersuchungen
in valenzfluktuierenden
Cer Systemen

Inauguraldissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
am Fachbereich Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Marlies Luszik-Bhadra
aus Delmenhorst

- Mai 1985 -

1. Gutachter : Prof. Dr. D. Riegel

2. Gutachter : Prof. Dr. G. Kaendl

Tag der Promotion: 18.7.1985

Inhaltsverzeichnis

=====

I.	Einleitung	5
I.1	Änderungen von Valenz und magnetischen Verhalten	10
I.2	Experimentelle Energie- und Zeitskala bei der Untersuchung von valenzfluktuierenden Systemen	13
I.3	Energetische Lage der 4f-Zustände	16
I.4	Das Cer - Problem	17
I.5	Bisherige Studien zur Messung des Einzelion-verhaltens	19
I.6	Möglichkeiten der TDPAD - Messung	21
I.7	Auswahl der Systeme	22
I.8	Überblick	23
II.	Grundlagen	24
II.1	Methode, TDPAD nach Kernreaktionen	24
II.2	Lokale Suszeptibilität	30
II.3	Spindynamik	35
III.	Erzeugung der Systeme	37
III.1	Kernreaktionen	37
III.2	Rückstoßimplantation	42
III.3	Erzeugung von Cer Kernsonden	45
III.4	Erzeugung der Cer Systeme durch Rückstoß-implantation	47
III.5	Bemerkungen über den Zustand der Cer Systeme nach der Rückstoßimplantation	49

IV.	Experimentelles	53
IV.1	Experimenteller Aufbau	53
IV.2	Ablauf der Messungen und Auswertung	59
IV.3	Spinrotationsmessungen	65
IV.4	Lokale Suszeptibilität	78
IV.5	Kernspinrelaxation und 4f-Spindynamik	82
IV.6	Einfluß von Strahlenschäden	88
V.	Ergebnisse und Diskussion	92
V.1	Überblick über die Ergebnisse, Fragestellungen	92
V.2	Rolle der Kristallfelddaufspaltung	95
V.3	Dynamische Mischung	99
V.4	Vergleich isolierte und konzentrierte Ce Systeme	103
V.5	Deutung im Rahmen von Modellen über Valenz- fluktuationen	110
VI.	Zusammenfassung und Ausblick	131
VI.1	Zusammenfassung	131
VI.2	Ausblick	135
	Literaturverzeichnis	137

I. Einleitung =====

In den letzten Jahren wurden bei einer Vielzahl von Seltenen Erd (SE) Verbindungen und Legierungen Valenzinstabilitäten und magnetische Instabilitäten beobachtet.

In metallischen Seltenen Erd Systemen (4f-Systeme) ist die Valenz, d.h. die Zahl der freien Elektronen pro Atom, in den meisten Fällen drei. Die äußeren $5d^1 6s^2$ - Elektronen des freien Atoms bilden im Metall ein Leitungsband, die 4f-Schale bleibt im allgemeinen gut lokalisiert tief im Innern der abgeschlossenen (Xenon) $5s^2 5p^6$ - Schalen (siehe Abb.1).

Valenzübergänge und insbesondere der Fall der gemischten Valenz treten innerhalb des "Promotional Modells" (Valenzfluktuationsmodell) auf, wenn zwei Zustände $4f^n(5d\ 6s)^m$ und $4f^{n-1}(5d\ 6s)^{m+1}$ energetisch nahezu entartet sind. In diesem Fall ist die Energie, die gebraucht wird, um ein f-Elektron aus der atomaren f-Schale ins Leitungsband anzuregen, klein. Schnelle Fluktuationen der Elektronen zwischen Zuständen der lokalisierten f-Schale und nicht lokalisierten Bandzuständen führen im Mittel zu einer nicht ganzzahligen Besetzung der f-Schale. Damit ist auch die Valenz nicht ganzzahlig.

Valenzinstabilitäten wurden bisher vorwiegend in metallischen Systemen mit Seltenen Erden gefunden, die am Anfang, in der Mitte und am Ende der Seltenen Erd Reihe stehen, nämlich in Systemen mit Ce, Sm, Eu, Tm und Yb. In gemischt valenten Cer Systemen werden nicht integrale Cer Valenzwerte zwischen 3 und 4 angenommen, in Sm-, Eu-, Tm- und Yb-Systemen liegt die Valenz der 4f-Ionen zwischen 2 und 3. In Abb.2 ist die energetische Lage des lokalen $4f^1$ -Zustandes beim Übergang von 3-wertigen zu 4-wertigen Cer skizziert, wie dies nach dem "Promotional Model" zu erwarten ist.

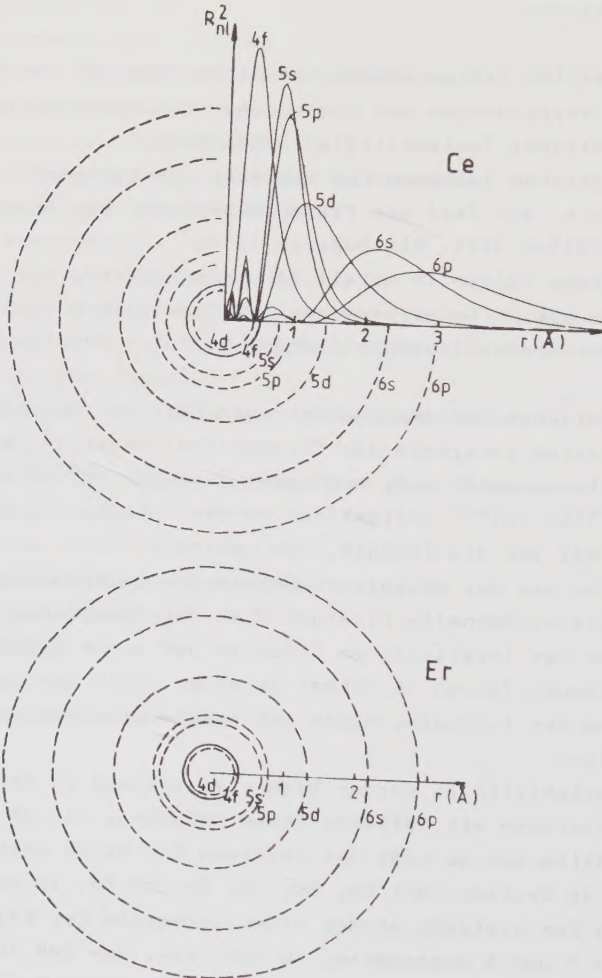


Abb.1: Berechnete Erwartungswerte von r und Ladungsdichte $R_{nl}^2(r)$ für atomares Ce und Er (siehe Gol 78)

Solange sich das $4f^1$ -Niveau weit unterhalb der Fermikante (E_F) befindet, ist das Cer 3-wertig.

Gemischte Valenz tritt in einem Energiebereich auf, in dem der Abstand des $4f$ -Niveaus von der Fermikante in der Größenordnung der Linienbreite ist. Die $4f$ -Linienbreite entsteht infolge von Wechselwirkungen der $4f$ -Elektronen mit den Elektronen des Leitungsbandes oder auch mit den $4f$ -Elektronen benachbarter Atome.

Ein unbesetzter $4f^1$ -Zustand oberhalb der Fermikante wird als 4-wertiges Cer definiert.

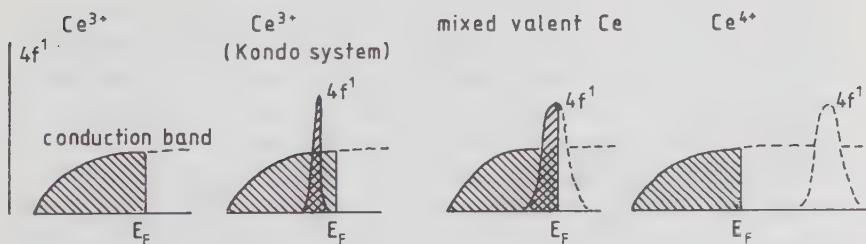


Abb.2 Energetische Lage des lokalen $4f^1$ -Zustandes beim Übergang von 3-wertigen zu 4-wertigen Cer

Eine Änderung der Besetzung der $4f$ -Schale beeinflusst das magnetische Verhalten der Seltenen Erd Ionen. Mit Ausnahme von Im findet ein Valenzübergang jeweils zwischen Konfigurationen statt, bei denen ein ionischer $4f$ -Grundzustand magnetisch und der andere unmagnetisch ist.

Man beobachtet in vielen Fällen Suszeptibilitätskurven, die bei hohen Temperaturen proportional zu $1/T$ ansteigen mit Curie Konstanten, die etwa dem theoretisch berechneten Wert für $4f$ -Elektronen des magnetischen $4f$ -Zustandes entsprechen.

In einem bestimmten Temperaturbereich tritt ein breites Maximum auf und für $T \rightarrow 0$ eine konstante, gegenüber dem

unmagnetischen Verhalten aber deutlich erhöhte Suszeptibilität.

Magnetische Instabilitäten treten außerdem auch in Fällen auf, in denen das 4f-Niveau noch unterhalb der Fermikante liegt, aber infolge einer Wechselwirkung der 4f-Elektronen mit den Elektronen des Leitungsbandes stark verbreitert wird. Dies wird durch eine antiferromagnetische Austauschkopplung (Kondoeffekt) erklärt, die eine reduzierte magnetische Suszeptibilität bedingt.

Dieser Fall könnte besonders in Cer Systemen auftreten. Hier hat die 4f-Schale eine etwas größere Ausdehnung als bei den schweren Seltenen Erden, bei denen die höhere Kernladung nicht vollständig durch die zusätzlichen 4f-Elektronen abgeschirmt wird. Die etwas größere Ausdehnung der 4f-Schale könnte zu einer vergleichsweise starken Hybridisierung von 4f-Elektronen- und Leitungselektronenzuständen führen und damit zu einer großen 4f-Linienbreite (siehe Abb.2).

Solange sich das schmale 4f-Band deutlich unterhalb der Fermikante befindet, bleibt das Cer nahezu 3-wertig, das magnetische Moment kann aber durch antiferromagnetische Austauschkopplung (Kondoeffekt) reduziert sein.

Während die Beschreibung von lokalisierten Elektronenzuständen und delokalisierten, bandartigen Zuständen hinreichend gut verstanden ist, herrschen große Unsicherheiten bei der Beschreibung des Überganges von lokalisierten zu delokalisierten, bandartigen Zuständen.

Ein besseres Verständnis dieser Übergänge ist von fundamentalem Interesse für die Grundlagenforschung.

Weiterhin werden sehr anomale elektronische und magnetische Eigenschaften beobachtet; eine starke Herausforderung sowohl für Experimentalphysiker als auch Theoretiker.

Dadurch könnten sich auch vielfältige Möglichkeiten für praktische Anwendungen von Systemen eröffnen, in denen Halbleiter - Leiter Übergänge oder Übergänge von magnetischen zu unmagnetischen Verhalten auftreten. Diese Systeme werden daher auch in den Forschungsabteilungen von IBM, XEROX, BELL LABS u.a. mit großem Interesse untersucht.

Gemischt valente und magnetisch instabile Systeme wurden in den letzten Jahren mit makroskopischen Methoden, wie Messung von Gitterparametern, Suszeptibilität, Widerstand, Elastizitätskonstanten, spezifischer Wärme und mit mikroskopischen Methoden, wie Neutronenstreuung, x-ray Photoemission (XPS), x-ray Absorption (L_{III}-edge und M-edge), Mößbauer-experimenten der Isomer Shift und einigen Experimenten unter Anwendung der Hyperfeinmethoden NMR (nuclear magnetic resonance), EPR (electron paramagnetic resonance), μ SR (muon spin resonance) untersucht.

Ein wesentlicher Nachteil besonders der makroskopischen Meßmethoden ist, daß nicht zwischen inhomogen gemischt valenten Systemen und homogen gemischt valenten Systemen unterschieden werden kann. In inhomogen gemischt valenten Systemen tritt makroskopisch eine nicht ganzzahlige Valenz auf, wenn Ionen auf inäquivalenten Gitterplätzen verschiedene ganzzahlige Ladungszustände besetzen, z.B. in Sm_3S_4 oder in Fe_3O_4 . Systeme dieser Art werden hier nicht behandelt. Die hier betrachteten gemischt valenten und magnetisch instabilen Systeme zeichnen sich dadurch aus, daß die Instabilität in jedem SE Ion identisch auftritt.

Trotz einer wachsenden Zahl von neuen instabilen Systemen ist das Verständnis der Ursachen und die theoretische Beschreibung unbefriedigend geblieben. Dies hat u.a. seinen Grund in den oftmals sehr komplexen Systemen, die häufig aus zwei und mehr Legierungspartnern bestehen.

Die systematische Untersuchung von isolierten Seltenen Erd Ionen in den einfachsten metallischen Matrizen, den Elementen, könnte beträchtlich zum Verständnis beitragen. Im folgenden werden einige wesentliche Ergebnisse und Probleme bisheriger Untersuchungen erörtert. Einen umfassenderen Überblick geben die Veröffentlichungen der internationalen Konferenzen, die zu diesem Thema in den letzten Jahren abgehalten wurden (Par 80, Fal 81, Wac 82, ICVF 84) und einige Übersichtsartikel (Law 81, Rob 79, Par 84). In den nächsten Abschnitten werden kurz die Bedingungen erörtert, unter denen Änderungen der Valenz und des magnet-

ischen Verhaltens gefunden wurden, die experimentelle Zeitskala der Valenz- und Spinfluktuation, die energetische Lage der 4f- Zustände, das besondere Problem der Cer Systeme und bisherige Verdünnungsstudien zur Untersuchung des Einzelionverhaltens.

Anschließend werden unsere Möglichkeiten beschrieben, mit einer mikroskopischen Methode - TDPAD nach Kernreaktionen - an extrem verdünnten instabilen Cer Systemen zu messen.

I.1 Änderungen von Valenz und magnetischen Verhalten

Valenzinstabilitäten und magnetische Instabilitäten treten in Abhängigkeit von der äußeren Umgebung auf, in der sich das SE Ion befindet.

Durch Änderung der Legierungspartner oder deren Konzentration können sowohl Valenz als auch magnetische Eigenschaften geändert werden. Ein bekanntes Beispiel ist Eisen, das sich im reinen Eisenmetall magnetisch verhält, in Edelstahl dagegen unmagnetisch. Der Einfluß der Umgebung auf ein magnetisches Ion ist noch weitgehend unverstanden.

Man findet außerdem Änderungen der gemischten Valenz und des magnetischen Verhaltens durch Anwendung von äußeren Druck und durch Temperaturänderung. Bekannte Beispiele hierfür sind metallisches Cer und $\text{Ce}_x\text{Th}_{1-x}$ Legierungen. Der α - γ -Übergang im Cer tritt in Abhängigkeit von Druck und Temperatur auf (siehe Abb.3) und wurde schon 1949 von Zachariasen und Pauling (Law 49) als Valenzübergang interpretiert.

Es handelt sich um den interessanten Fall eines isomorphen Phasenüberganges, da ohne Änderung der fcc - Gitterstruktur die Gitterkonstante von $a_0 = 5.16 \text{ \AA}$ in der γ - Phase auf $a_0 = 4.85 \text{ \AA}$ in der α - Phase schrumpft. Das bedeutet eine drastische Änderung des Volumens der Elementarzelle von ca. 17%.

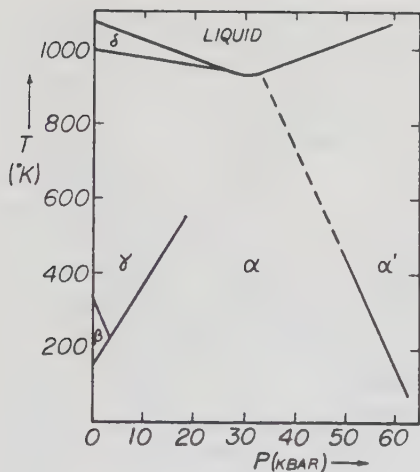


Abb.3

Phasendiagramm von Ce
Metall (nach Kin 70)

Man kann sich anschaulich vorstellen, daß ein Seltenes Erd Ion mit $(n-1)$ 4f-Elektronen ein kleineres ionisches Volumen einnimmt als ein Seltenes Erd Ion mit n 4f-Elektronen. Wenn ein Elektron aus der 4f-Schale entfernt wird, spüren die Elektronen der äußeren 5s, 5p - Schalen eine höhere effektive Kernladung und werden stärker angezogen. Bei Anwendung von Druck könnte die räumlich weniger ausgedehnte Konfiguration mit $(n-1)$ Elektronen energetisch günstiger werden, d.h. im Falle des Cers das Ce^{4+} .

Gitterparameteränderungen wurden in der Vergangenheit häufig zur Valenzbestimmung herangezogen. Wie in Abb.4 für die metallischen SE und SE Sulfide angedeutet, können Kurven für 2-, 3- und 4-wertige SE Verbindungen extrapoliert werden und die Valenz unter der Annahme bestimmt werden, daß sie eine lineare Funktion der Gitterparameter ist. Problematisch sind dabei sowohl die Extrapolation der Kurven, wenn nicht genügend Stützstellen existieren, als auch die Annahme eines linearen Zusammenhanges von Gitterparameter und Valenz.

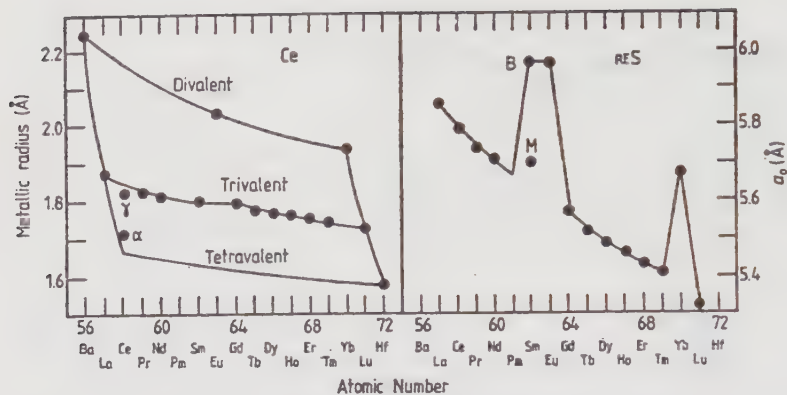


Abb.4 Metallische Radien und Gitterkonstanten gegen Atomzahl für SE Metalle und SE Sulfide (siehe Law 81).

Genauere Untersuchungen der metallischen Radien des Cers deuten darauf hin, daß metallisches Cer in diesem Sinne weder in der γ - noch in der α - Phase integral valent ist (siehe Abb.4). Gschneidner und Smoluchwsky (Gsc 63) haben die Valenz von γ -Cer bei Raumtemperatur und Atmosphären-druck zu 3.06, die von α - Cer bei 116 K und Atmosphären-druck zu 3.67 bestimmt.

Mit dem Gitterparameter ändern sich beim Phasenübergang des Cers andere makroskopische Eigenschaften wie der elektrische Widerstand, die magnetische Suszeptibilität und die spezi-fische Wärme. Der Koeffizient der elektronischen spezi-fischen Wärme steigt in der α - Phase stark an, was auf eine hohe Zustandsdichte an der Fermikante hindeutet, wahrschein-lich verursacht durch das 4f-Niveau.

Ein ähnlicher Phasenübergang wie in metallischen Cer wird in Ce-Th Legierungen beobachtet. Hier tritt bei Zulegieren von ca. 10% Th die im allgemeinen störende β - Mischphase (siehe Abb.3) nicht auf, so daß Untersuchungen des γ - α - Über-gangs in Abhängigkeit von der Temperatur bei Atmosphären-druck möglich sind.

In der γ - Phase folgt die paramagnetische Suszeptibilität des Cers in Abhängigkeit von der Temperatur einem Curie - Weiss Gesetz mit einem magnetischen Moment, das etwa dem theoretischen Wert eines lokalisierten 4f-Elektrons in einem $J=5/2$ Grundzustand entspricht. In der α - Phase wird eine konstante Suszeptibilität beobachtet, die aber größer ist als die für 4-wertiges Cer erwartete Pauli Suszeptibilität (siehe Abb.5). Bei höheren Th Konzentrationen wird der Übergang kontinuierlich.

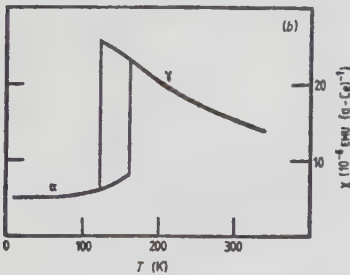


Abb.5 Suszeptibilität von $\text{Ce}_{0.9}\text{Th}_{0.1}$ (Law 76)

1.2 Experimentelle Energie- und Zeitskala bei der Untersuchung von valenzfluktuierenden Systemen

Je nachdem, ob die Meßzeit kurz oder lang verglichen mit der Periode der Valenzfluktuation ist, unterscheidet man "schnelle Methoden", die zwei ionische Zustände, die integral valenten Zustände $4f^n$ und $4f^{n-1}$, erkennen können und "langsame Methoden", die den mittleren gemischt valenten Zustand messen.

Zu den "schnellen Methoden" gehören die Photoemissions-experimente mit Meßzeiten von 10^{-15} bis 10^{-17} s (siehe Par 84).

In gemischt valenten Systemen sind zwei Endzustandsmultipletts zu sehen (siehe Abb.6), was darauf hinweist, daß in einer schnellen Zeitskala zwei ionische Konfigurationen nebeneinander existieren.

Dagegen sind Messungen z.B. der Gitterparameter und der Suszeptibilität "langsame Methoden", die einen zeitgemittelten Zustand messen.

Auch Mößbauerexperimente der Isomer Shift (Meßzeiten typisch 10^{-9} s) messen einen zeitgemittelten Zustand. Im gleichen System, in dem bei XPS Messungen zwei ionische Zustände gemessen wurden (SmB_6) wird bei den Mößbauermessungen der Isomer Shift nur eine Linie beobachtet, die zwischen denen liegt, die für integral valente SE Systeme erwartet werden (siehe Abb.7).

Die Isomer Shift ist empfindlich auf die s-Elektronendichte am SE Kern, die für $4f^n$ und $4f^{n-1}$ - Konfigurationen unterschiedlich ist, da die äußeren s-Elektronen mehr oder weniger stark von der effektiven Kernladung angezogen werden.

Durch die Mößbauerexperimente ist damit eine obere Grenze für die Valenzfluktuationszeit, durch die XPS Experimente eine untere Grenze gegeben.

Eine stärkere Eingrenzung erfolgte in manchen Systemen in den letzten Jahren vorwiegend durch Messungen der inelastischen Streuung von Neutronen. Die gemessenen quasielastischen Linienbreiten sind ein Maß für die 4f-Spinlinienbreite. Über die Heisenbergsche Unschärferelation können der Breite Fluktuationszeiten zugeordnet werden.

Die gemessenen Linienbreiten sind sehr viel größer als für stabil valente SE - Systeme und folgen nicht der Korringa Relation ($\Gamma \propto T$). In stabilen Systemen führt eine Austauschwechselwirkung der 4f-Elektronen mit den Leitungselektronen entsprechend der Verschmierung der Fermikante von $k_B T$ zu einer Breite proportional zu T . Die in gemischt valenten Systemen gemessenen Breiten sind 1 bis 2 Größenordnungen größer als die Linienbreiten der stabil valenten Systeme und zeigen nahezu keine Temperaturabhängigkeit.

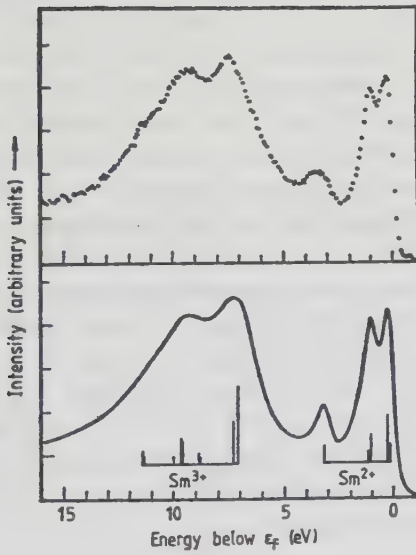


Abb.6 XPS - Spektrum von SmB_6 (Cha 76)

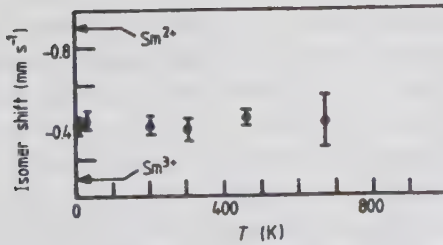


Abb.7 Isomer Shift für SmB_6 gegen die Temperatur (Coh 70)

Die gemessenen Linienbreiten variieren in Abhängigkeit vom Material von 10^{-3} bis 10^{-1} eV und entsprechen Fluktuationsraten von 10^{11} bis 10^{13} s $^{-1}$ (siehe Par 84).

Die Spinfluktuationsraten brauchen nicht notwendigerweise mit Ladungsfluktuationsraten identisch zu sein. Im Falle eines 4f-Levels in der Nähe der Fermikante können infolge von Austauschwechselwirkungen Spinfluktuationen auftreten, ohne daß eine Ladungsänderung stattfindet (Kondo - Modell). Über Spinrelaxationsraten von NMR Experimenten wurden ebenfalls Breiten bestimmt, die in manchen Systemen vergleichbar mit den Ergebnissen der Neutronenstreuexperimente sind. Die NMR Messungen können allerdings fast nur an diamagnetischen Nachbarsonden durchgeführt werden.

Es existieren außerdem einige wenige Messungen von EPR Linienbreiten valenzfluktuierender Systeme (siehe Par 84), deren Deutung komplex und zum Teil widersprüchlich ist. Alle Methoden, die Raten messen können, sind nur in relativ konzentrierten Systemen sensitiv.

I.3 Energetische Lage der 4f-Zustände

Die Photoemissionsexperimente (XPS, UPS) geben Informationen über Bindungsenergien der $4f^n$ - Konfiguration und bestimmen damit die Lage relativ zur Fermienergie ($E_F - E(f^n)$). Durch eine inverse Spektroskopie - die Bremsstrahlungs Isochromat Spektroskopie (BIS) - kann die entsprechende Anregungsenergie $E(f^{n+1}) - E_F$ gemessen werden. Dabei wird ein Elektron bekannter Energie in einem leeren Zustand oberhalb der Fermikante eingefangen und ein Photon emittiert, dessen Energie gemessen wird.

In gemischt valenten Materialien mit entarteten Zuständen $4f^n$ und $4f^{n-1}+e$ treten zwei Endzustandsmultipletts auf, wobei die niedrigste Bindungsenergie des Übergangs $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}+e$ in der Nähe der Fermikante liegen muß, da dieser Übergang entsprechend den Bedingungen für gemischte Valenz

nur wenig Energie kosten sollte.

Dieses Bild trifft für Valenzphotoemissionsstudien von gemischt valenten Systemen mit Sm, Eu, Tm und Yb zu (siehe Abb.6), ist aber problematisch im Fall von Cer Systemen. Für gemischt valente Cer Systeme wird eine einzige Struktur an der Fermikante erwartet. Man sieht aber in allen Fällen eine Hauptlinie bei einer Bindungsenergie zwischen 1.3 bis 3 eV. Eine derart hohe Bindungsenergie läßt eine thermisch aktivierte Valenzänderung, wie sie von vielen Physikern in Cer Systemen angenommen wird, als unmöglich erscheinen ($1 \text{ eV} \hat{=} 11\,605 \text{ K}$). Dies ist in Übereinstimmung mit Überlegungen von Johansson, der auf der Basis von kohäsiven Energien abschätzte, daß eine Energiedifferenz zwischen $4f^{15}d^{16}s^2$ und $4f^{15}d^{16}s^2$ - Konfigurationen in metallischen Cer so groß ist ($65 \text{ kcal/mol} \hat{=} 32700\text{K}$), daß eine Besetzung des $4f^0$ - Zustandes bei thermischen Energien unmöglich ist (Joh 74).

Eine Abschätzung aus Bildungswärmen für Oxide und Halide ergibt einen etwas kleineren Wert von 40 kcal/mol (Joh 78), was einer immer noch sehr hohen $4f$ - Bindungsenergie von 1.8 eV entspricht.

Neuere Photoemissions Untersuchungen und sorgfältige Untergrundkorrekturen zeigen eine weitere, allerdings relativ schwache Linie an der Fermikante (Par 82). Abb.8 zeigt die entsprechenden Messungen an $\gamma - \text{Ce}_{0.9}\text{Th}_{0.1}$ und $\alpha - \text{Ce}_{0.9}\text{Th}_{0.1}$. Es ist aber keine drastische Intensitätsänderung von der Linie bei hoher Bindungsenergie zu der an der Fermikante beim Übergang von $\gamma - \text{Ce}$ zu $\alpha - \text{Ce}$ zu erkennen.

1.4 Das Cer - Problem

Während sich die Sm-, Eu-, Tm- und Yb-Systeme im wesentlichen im Rahmen des "Promotional Model" beschreiben lassen, ist das Verhalten der Cer Systeme, wahrscheinlich infolge der etwas ausgedehnteren $4f$ - Schale, andersartig.

Neben den XPS Messungen gibt es Experimente der Positronvernichtung (Gem 72), Comptonstreuung (Kor 80) und der Neutronenstreuung (Moo 79), die andeuten, daß die Änderung der Besetzung der 4f - Schale am α - γ - Übergang des Cers klein oder überhaupt nicht vorhanden ist. Neuerdings wurden für eine große Zahl von Cer Verbindungen, die früher für 4-wertig oder für nahezu 4-wertig gehalten wurden, über 3d-XPS Messungen (Fug 83) und L_{III} -Kanten Messungen (Bau 81, Par 83, Raa 83) dem Cer Valenzen in einem Bereich von 3.15 bis 3.3 zugeordnet. Martin und Allen (All 82) interpretieren den α - γ -Übergang im Cer im Kondobild. Danach resultiert die Emission von f-Elektronen mit Energien in der Nähe der Fermikante aus der Kondoresonanz bei E_F . Sie erklären auch den Volumenkollaps mit einem Anwachsen der Bindungsenergie des Kondogitter Grundzustandes. Eine andere Modellvorstellung ist ein doppelwelliges Potential für den 4f-Zustand, das schon durch frühere Berechnungen der Atomwellenfunktionen von Frau Goeppert-Mayer

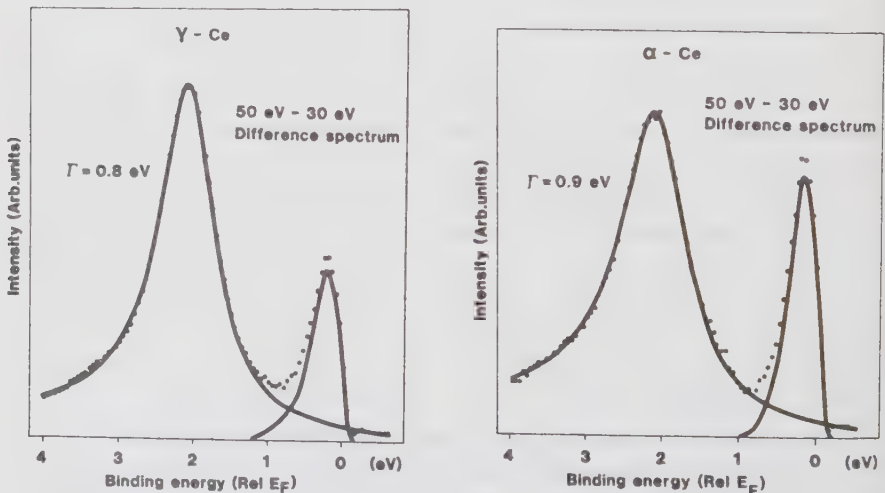


Abb.8 Photoemissionsspektren für γ - $Ce_{0.9}Th_{0.1}$ und α - $Ce_{0.9}Th_{0.1}$ nach Untergrundsubtraktion (Par 82).

(Goe 41) angedeutet wurde und durch neuere Berechnungen von Schlüter und Varma (Sch 81) bestätigt wird. Neben dem engen Potentialminimum an der gewöhnlichen 4f - Position (ca. 0.6 a.u.) erhält man ein zweites, breites, seichtes Minimum bei ca. 2.8 a.u.. Nur für die ersten Seltenen Erden kann die zweite Welle mit genügender Signifikanz den Grundzustand beeinflussen.

Neuere Vorstellungen, die zuerst von Liu und Ho (Liu 82) präsentiert wurden, sagen aus, daß die starke Coulomb-anziehung zwischen einem 4f-Loch und den Leitungselektronen zu zwei möglichen abschirmenden Zuständen führt, dem konventionellen eines frei beweglichen Elektrons und einem, bei dem die Abschirmung durch einen radial kontrahierten, lokalisierten Zustand erfolgt.

Die Beschreibung gemischt valenter Cer Systeme ist bis heute eine viel diskutierte, aber noch offene Frage (Par 84).

1.5 Bisherige Studien zur Messung des Einzelionverhaltens

Besonders wichtig für das Verständnis der dynamisch gemischten Valenz sind Untersuchungen an verdünnten SE Systemen. Damit werden Wechselwirkungen zwischen SE Ionen untereinander ausgeschlossen.

Für diese Systeme von isolierten Ionen in metallischer Umgebung sind die meisten theoretischen Rechnungen durchgeführt worden (siehe Kap.V.5). Dabei wird angenommen, daß die dynamisch gemischte Valenz im wesentlichen eine Eigenschaft des isolierten SE Ions ist.

Die bisherigen Experimente wurden ganz überwiegend in konzentrierten SE Systemen durchgeführt.

Folgende Experimente in verdünnten Systemen deuten auf instabiles 4f-Einzelionverhalten hin:

1. Gitterparametermessungen an $\text{Ce}_x\text{Th}_{1-x}$ zeigen, daß die Legierung bis zu Ce Konzentrationen von 3% gemischt valent bleibt (Har 64).

2. Bei Messungen der magnetischen Suszeptibilität an $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_2$ (Aar 81), $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Sn}_3$ (Dij 80), $\text{Ce}_x\text{Th}_{1-x}$ (siehe Map 79) und $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{CuAl}$ (Mat 79) zeigt die Suszeptibilität bei kleinen Konzentrationen (einige %) von Ce und Yb das unverändert charakteristische Verhalten gemischt valenter Systeme.
3. Neutronenstreuexperimente an $\text{Ce}_{.1}(\text{La}_x\text{Th}_{1-x})_{.9}$ zeigen, daß die quasielastische Linienbreite sensitiver vom La/Th Verhältnis abhängt als von der Ce Konzentration (Hol 82).
4. Mößbauermessungen der Isomer Shift von 0.2% Eu in ScAl_2 zeigen qualitativ die gleiche Temperaturabhängigkeit - einschließlich einer Valenzänderung von nahezu 40% zwischen 4 und 300 K - wie EuCu_2Si_2 , EuRh_2 oder EuPd_2Si_2 (Fra 80, Woh 81). Ähnliche Messungen wurden an dem verdünnten System 1% Eu in LaPd_2Si_2 durchgeführt (Cro 82).
5. Neuere Photoemissionsstudien und x-ray Absorptionsstudien (L_{III} -edge) ergeben für $\text{Ce}_{.1}\text{Gd}_{.9}\text{Ni}_5$ eine Valenz um 3.15 ungeändert gegenüber dem Wert für CeNi_5 (Raa 83). Ebenso zeigen Photoemissionsstudien (Mar 82), M-edge Studien (Kai 83) und L_{III} -Kanten Messungen (Lau 80) für $\text{Im}_{.05}\text{Y}_{.95}\text{Se}$ eine gemischte Valenz der Im Ionen.

Die unter Punkt 1 und 2 erwähnten Experimente sind makroskopische Messungen, wodurch Aussagen über das Einzelionverhalten erschwert werden.

Die Interpretation der unter Punkt 3 erwähnten Neutronenstreuexperimente ist unsicher, da die Matrixabhängigkeit (La,Th) der Ce Instabilität im wesentlichen unverstanden ist.

Die Messungen sind mit Ausnahme der Mößbauermessungen, die für kleinere Konzentrationen leider auf Eu Systeme beschränkt sind, nur an relativ konzentrierten SE Systemen möglich. Bei Konzentrationen von einigen Prozent ist die Wahrscheinlichkeit, daß eines der nächsten Nachbarionen wieder ein SE Ion ist, noch relativ hoch.

Sie gehören außerdem in der Mehrzahl zu den Messungen, die keine Aussagen über die Dynamik des Systems zulassen. Die Neutronenstreuexperimente, die wesentliche Aussagen über die 4f-Linienbreite gestatten, sind bisher nur für relativ hohe Konzentrationen von ca. 10% sensitiv.

Gerade für Ce Systeme bleibt die Situation ungeklärt.

1.6 Möglichkeiten der TDPAD - Messung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden gemischt valente Systeme erstmals mit Hilfe der TDPAD - Technik (Time differential perturbed angular γ - ray distribution) untersucht. Es handelt sich um eine Hyperfeinmethode. Der Kernspin eines über Kernreaktionen angeregten SE Kernisomers präzediert mit einer Larmorfrequenz in einem effektiven Magnetfeld, resultierend aus dem angelegten äußeren Feld und einem Feld, das die magnetischen Momente der 4f-Elektronen im zeitlichen Mittel am Kernort erzeugen. Die Methode ist damit sensitiv auf das magnetische Verhalten von SE Ionen. Die wesentlichen Merkmale sind hier kurz zusammengefaßt:

1. Es handelt sich um eine mikroskopische Methode, die das magnetische Verhalten des SE Ions direkt am Kernort desselben Ions mißt.
2. Es können sehr verdünnte SE Systeme mit Konzentrationen kleiner als 1 ppm untersucht werden.
3. Es sind Messungen an nahezu allen Seltenen Erden möglich.
4. Die Technik der Schwerionenimplantation ermöglicht die Messung von isolierten SE Ionen in nahezu beliebigen einfachen Matrizen.
5. Die Methode gehört zu den langsamen Methoden (verglichen mit der Lebensdauer von Valenzfluktuationen) mit Meßzeiten größer als 10^{-8} s.
6. Es können homogen und inhomogen gemischt valente Systeme unterschieden werden.
7. Durch die Messung der Kernspinrelaxationszeit kann die 4f-Spinfluktuationsrate bestimmt werden.

Es handelt sich also um eine Methode, mit der sehr sensitiv und mikroskopisch das statische und dynamische magnetische Verhalten von SE Ionen in nahezu beliebigen Wirtsmaterialien untersucht werden kann.

Ein Nachteil der Meßmethode ist, daß in manchen Fällen Gitterstörungen infolge von Strahlenschäden auftreten können.

I.7 Auswahl der Systeme

Wir hoffen auf ein besseres Verständnis der magnetischen Instabilitäten durch Untersuchung einfachster SE Systeme, nämlich von isolierten SE Ionen in metallischen Elementen. Zu den bekanntesten valenzfluktuierenden Systemen, die einen Valenzübergang in Abhängigkeit von der Temperatur aufweisen, gehören Ce-Th Legierungen. Wir wählen den Testfall Ce Ionen in Thorium, im folgenden auch als CeTh abgekürzt, um mit Hilfe der TDPAD - Methode Informationen über Instabilitäten des Cer Einzelions zu erlangen.

Zum Vergleich mit anderen Meßmethoden dienen Messungen an den konzentrierten Cer Systemen CeCe und CeCe_{0.9}Th_{0.1}.

TDPAD - Messungen an den Systemen CePb und CeSn wurden bereits früher in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt (Bar82). Dabei zeigten die Cer Ionen ein magnetisches Verhalten, wie es in etwa für stabil 3-wertige Cer Ionen erwartet wird. Diese Messungen werden zum Vergleich auf den Tieftemperaturbereich ausgedehnt und an mehreren Cer Kernsonden durchgeführt.

Die Implantation von Cer in Metalle mit kleinen metallischen Radien eröffnet die Möglichkeit, einen hohen Gitterdruck auf das Cer Ion auszuüben, wie er normalerweise in konzentrierten Cer Legierungen nicht auftreten kann. Es stellt sich die Frage, ob es auf diese Weise möglich ist, völlig unmagnetisches (4-wertiges?) Cer zu messen. Z.B. von Wohlleben (Woh 81) wird behauptet, daß in konzentrierten Cer Systemen kein 4-wertiges Cer existiert. Die Untersuchung von Cer unter extremen Bedingungen, wie sie normalerweise durch Legierungen nicht erreicht werden können, scheint äußerst interessant.

Dazu wurden Wirtsmetalle mit besonders kleinen metallischen Radien ausgewählt und TDPAD - Messungen an den Systemen CeIr, CePt und CeTa durchgeführt.

Die metallischen Radien und die Gitterstrukturen der ausgewählten Wirtsmetalle sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1 Gitterstrukturen und metallische Radien der ausgewählten Wirtsmetalle bei Raumtemperatur

Metall	Gitterstruktur	metallischer Radius
γ -Ce	fcc	1.83 Å
Th	fcc	1.80 Å
Pb	fcc	1.75 Å
Sn	tetragonal	1.51 Å
Ta	bcc	1.43 Å
Ir	fcc	1.36 Å
Pt	fcc	1.37 Å

1.8 Überblick

Im folgenden werden zunächst wesentliche Grundlagen der TDPAD-Methode beschrieben (Kap.II).

Die Erzeugung der Systeme über Kernreaktionen wird in Kap.III ausführlich behandelt.

Im Kapitel IV folgt die Beschreibung des Experimentes, untergliedert in experimentellen Aufbau, Durchführung der Messungen und Meßergebnisse.

In Kapitel V werden die Ergebnisse diskutiert.

Ein Teil der Meßergebnisse ist bereits in Veröffentlichungen erschienen: Lus 81, Rie 82 und Bar 83.

II. Grundlagen =====

Es werden weitgehend bekannte Grundlagen der Meßmethode - TDPAD nach Kernreaktionen - beschrieben und die besonderen Möglichkeiten, die uns der Schwerionenbeschleuniger VICKSI des Hahn-Meitner Institutes in Berlin bietet, näher erörtert.

Weiterhin werden die Grundlagen der Meßgrößen - lokale Suszeptibilität und Spindynamik - dargestellt.

Speziell wird näher auf Cer Systeme Bezug genommen.

II.1 Methode; TDPAD nach Kernreaktionen

Die Meßmethode TDPAD (Time Differential Perturbed Angular Distribution of γ -rays) nach Kernreaktionen beruht auf der zeitlich differentiellen Beobachtung der gestörten Winkelverteilung von γ -Strahlung, die von Kernisomeren ausgesendet wird, welche durch Kernreaktionen bevölkert und orientiert wurden.

Die Grundlagen der Methode sind in Abb.9 skizziert.

Ein Strahlpuls erzeugt in einem Target hochangeregte Kernisomere, deren Kernspins I infolge des Bahndrehimpulsübertrags der Projektile in einer Vorzugsebene senkrecht zum Strahl ausgerichtet sind.

Die angeregten Kernisomere gehen unter Emission von γ -Strahlung in den Grundzustand über. Die anisotrope γ -Strahlungsverteilung $W(\theta)$, die unter dem Winkel θ zum Strahl gemessen wird, kann nach Legendre Polynomen entwickelt werden (Rec 72):

$$W(\theta) = 1 + \sum_k A_k P_k(\cos\theta) , \quad k = 2, 4, \dots, k_{\max} \quad (\text{II.1})$$
$$k_{\max} = \min(2I, 2L)$$

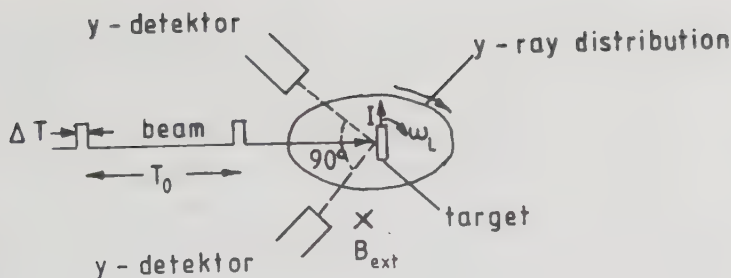


Abb.9 Prinzipskizze der Methode

Die Anisotropiekoeffizienten A_k sind ein Produkt aus zwei Faktoren. Einer beschreibt das Kernalignment und hängt vom Spin I des angeregten Zustandes und vom Drehimpuls L der emittierten γ -Strahlen ab. Die Werte verschwinden für $k > \min(2L, 2I)$ und für ungerades k . Sie sind für $k=2$ und $k=4$ bei Yamasaki (Yam 67) tabelliert. Der andere Faktor hängt vom Mechanismus der Kernreaktion ab. Weil in dieser Arbeit nur Übergänge mit höchstens $L=2$ beobachtet werden, genügt die Berücksichtigung der Terme bis $k_{\max} = 4$:

$$W(\theta) = 1 + (A_2/4)(3\cos 2\theta + 1) + (A_4/64)(35\cos 4\theta + 20\cos 2\theta + 9) \quad (\text{II.2})$$

Zur Messung der magnetischen Wechselwirkung wird ein Magnetfeld B_{ext} senkrecht zur Strahl - Detektorebene angelegt. Die Kernspins rotieren mit einer Larmorfrequenz ω_L in einem effektiven Magnetfeld B_{eff} , das am Kernort über eine Zeit, groß gegen die Larmorperiode herrscht:

$$\hbar \omega_L = g_N \mu_N B_{\text{eff}} = (\mu/I) B_{\text{eff}}. \quad (\text{II.3})$$

Dabei ist g_N der Kern g -Faktor, μ_N das Kernmagneton, μ das magnetische Kernmoment und I der Kernspin.

Die γ - Winkelverteilung rotiert dann ebenfalls mit der Larmorfrequenz ω_L (siehe Abb.9). Ein unter dem Winkel θ zum Strahl stehender γ - Detektor mißt in Abhängigkeit von der Zeit eine gestörte Winkelverteilung der γ - Strahlung (Time Differential Perturbed Angular Distribution = TDPAD). In Abb.10 ist die Intensität der γ - Strahlung logarithmisch als Funktion der Zeit aufgetragen. Man sieht zunächst in einer Zeit, die der Strahlpulsbreite ΔT entspricht, eine hohe Intensität prompter Strahlung, dann in einer Zeit, in der der Strahl unterdrückt ist, eine γ - Intensität, die mit der Lebensdauer τ der angeregten Kernisomere abfällt und mit $W(\theta - \omega_L t)$ zeitlich moduliert ist:

$$I(\theta, t) = I_0 e^{-t/\tau} W(\theta - \omega_L t). \quad (II.4)$$

Im allgemeinen ist auch der A_4 - Term vernachlässigbar klein (Mor 76). Für $k_{\max} = 2$ ergibt sich eine einfache cosinusförmige Modulation mit der doppelten Larmorfrequenz:

$$I(\theta, t) = I_0 e^{-t/\tau} \{1 + (A_2/4)(3\cos 2(\theta - \omega_L t) + 1)\}. \quad (II.5)$$

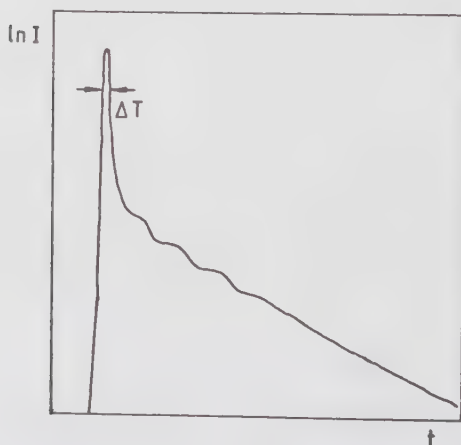


Abb.10 Intensität der γ - Strahlung als Funktion der Zeit

Der Anisotropiekoeffizient A_2 kann infolge von Wechselwirkungen der Kernspins mit fluktuierenden Hyperfeinfeldern der Umgebung exponentiell mit einer Relaxationszeit τ_N abnehmen. Dann ergibt sich:

$$I(\theta, t) = I_0 e^{-t/\tau} \{ 1 + ((A_2/4) e^{-t/\tau_N}) (3 \cos^2(\theta - \omega_L t) + 1) \}. \quad (\text{II.6})$$

Die Messungen erfordern einen gepulsten Strahl, an den folgende Bedingungen zu stellen sind:

1. Die Pulsbreite ΔT (siehe Abb.9 und 10) muß klein sein gegenüber einer Periode der Spinrotation:

$$\Delta T < \pi / \omega_L.$$

2. Der Pulsabstand T_0 (siehe Abb.9) sollte so gewählt werden, daß die γ - Intensität der vorherigen Anregung nahezu abgeklungen ist. Im allgemeinen kann der nächste Strahlpuls nach etwa 5 Halbwertszeiten erfolgen:

$$T_0 \approx 5 T_{1/2}.$$

Es ist üblich, normierte Spinrotationskurven $R(t, \theta)$ anzugeben, die von Lebensdauer und Anfangsintensität der angeregten Kerne unabhängig sind. Dies ist möglich, indem durch die Zerfallsintensität dividiert wird oder aber ein Differenzspektrum der γ - Intensitäten zweier Detektoren gebildet wird, die unter einem Winkel von 90° zueinander stehen (siehe Abb.9):

$$R(t, \theta) = \frac{I(t, \theta) - I(t, \theta + 90^\circ)}{I(t, \theta) + I(t, \theta + 90^\circ)}. \quad (\text{II.7})$$

Für $k_{\max} = 2$ folgt:

$$R(t, \theta) = \frac{(3A_2/4) e^{-t/\tau_N}}{1 + (A_2/4) e^{-t/\tau_N}} \cos 2(\theta - \omega_L t). \quad (\text{II.8})$$

Die wesentlichen experimentellen Ergebnisse der TDPAD - Messung sind:

- 1) die Larmorfrequenz ω_L
- 2) die Kernspinrelaxationszeit τ_N
- 3) die Amplitude der Spinrotation

Aus der Larmorfrequenz läßt sich die lokale Suszeptibilität berechnen (siehe Kap.II.2). Eine Analyse der Kernspinrelaxationszeiten ermöglicht Aussagen über die Spindynamik des ionischen Systems (siehe Kap.II.3).

Larmorfrequenzen lassen sich dann gut bestimmen, wenn die Spinrotationsperiode kleiner oder gleich der Lebensdauer des Kernzustandes und der Kernspinrelaxationszeit ist:

$$\pi/\omega_L \leq \tau, \tau_N. \quad (\text{II.9})$$

Eine genaue Bestimmung der Kernspinrelaxationszeit τ_N ist dann möglich, wenn sie im Bereich der Lebensdauer des angeregten Kernspinisomers liegt:

$$\tau_N \approx \tau. \quad (\text{II.10})$$

Die Anregung geeigneter Kernzustände (I, τ, q_N) wird uns durch die Benutzung des Schwerionenbeschleunigers VICKSI des Hahn - Meitner Institutes in Berlin ermöglicht. Die hervorragende Eignung dieses Beschleunigers für unsere Messungen ist unter folgenden Punkten zusammengefaßt:

- 1) Mit einer Vielzahl von Schwerionensorten ($^3, ^4\text{He}, ^6, ^7\text{Li}, ^{10}, ^{11}\text{B}, ^{12}, ^{13}\text{C}, ^{14}, ^{15}\text{N}, ^{16}, ^{17}, ^{18}\text{O}, ^{19}\text{F}, ^{20}, ^{22}\text{Ne}, ^{32}\text{S}, ^{35}\text{Cl}, ^{36}, ^{40}\text{Ar}, ^{84}, ^{86}\text{Kr}, ^{129}\text{Xe}$ mit Energien bis zu 520 MeV) können über geeignete Kernreaktionen nahezu alle bisher

bekannten Kernisomere erzeugt werden. Die Benutzung von Schwerionenbeschleunigern führt auch in neuerer Zeit laufend zur Entdeckung und Nutzbarmachung bisher unbekannter Kernisomere. Da durch den Schwerionenstrahl ein hoher Drehimpuls auf den Kern übertragen wird, können vorteilhaft langlebige Hochspinisomere erzeugt werden.

- 2) Die Spins der angeregten Kernisomere werden durch den Bahndrehimpuls des Strahls, insbesondere eines Schwerionenstrahls, in einer Vorzugsebene senkrecht zum Strahl ausgerichtet. Die Kernreaktion führt also zu einem guten Kernspinalignment und schafft somit eine Vorzugsausrichtung der Spins.
- 3) Die Strahlpulstechnik mit Strahlpulsbreiten von ca. 1 ns und Möglichkeiten der Strahlpulsunterdrückung erlauben die Messung an Kernzuständen mit Lebensdauern zwischen einigen ns bis zu einigen ms.
- 4) Der Schwerionenstrahl erzeugt über Kernreaktionen die Systeme - isolierte Fremdionen in nahezu beliebigen Wirtsgittern .

Durch die Kernreaktion erfährt das erzeugte Fremdion einen Rückstoß, der ausgenutzt werden kann, um es aus einer dünnen Schicht heraus in eine beliebige Matrix zu implantieren. Wegen des hohen Rückstoßes sind für derartige Implantationsexperimente Kernreaktionen mit schweren Ionen besonders gut geeignet. Durch Ionenimplantation können auch Systeme erzeugt werden, deren Partner normalerweise nicht miteinander legiert werden können.

Die implantierten Fremdionen können als isoliert betrachtet werden. Die große Empfindlichkeit der TDPAD - Methode erlaubt die Messung an Systemen mit Fremdionenkonzentrationen kleiner als 1 ppm.

II.2 Lokale Suszeptibilität

Wie in Kapitel II.1. beschrieben, ist die Larmorfrequenz der Kernspinrotation proportional zu Eigenschaften des Kernzustandes (g_N) und zum effektiven mittleren Magnetfeld am Kernort B_{eff} .

Das effektive Magnetfeld am Kernort ist die Summe des angelegten äußeren Feldes B_{ext} und eines inneren Feldes B_{int} , das im wesentlichen von magnetischen Momenten nicht abgeschlossener ionischer Schalen am Kernort erzeugt wird. B_{int} ist temperaturabhängig.

$$B_{\text{eff}}(T) = B_{\text{ext}} + B_{\text{int}}(T). \quad (\text{II.11})$$

Es läßt sich ein paramagnetischer Verstärkungsfaktor β definieren:

$$\beta = B_{\text{eff}}/B_{\text{ext}} = 1 + B_{\text{int}}(T)/B_{\text{ext}}. \quad (\text{II.12})$$

Die Größe $(\beta-1)$ ist ähnlich wie die makroskopische Suszeptibilität definiert und wird im folgenden auch als lokale Suszeptibilität χ_{loc} bezeichnet:

$$\chi_{\text{loc}} = B_{\text{int}}/B_{\text{ext}} = \beta-1. \quad (\text{II.13})$$

Mit $B_{\text{eff}} = \beta B_{\text{ext}}$ ergibt sich somit für die Larmorfrequenz (siehe Gl.II.3):

$$\hbar\omega_L = g_N \mu_N \beta B_{\text{ext}}. \quad (\text{II.14})$$

Da B_{ext} bekannt ist, sind die Messungen der Larmorfrequenz ein direktes Maß des Produktes $g_N\beta$. Der Kern g -Faktor g_N kann bestimmt werden. Oft gelingt die Produktion eines nicht magnetischen Systems ($\beta=1$, vielleicht Ce in Ta?), so daß aus

derartigen Messungen der g_N -Faktor direkt angegeben werden kann. Für stabile paramagnetische Ionen kann er aus der Messung einer Temperaturabhängigkeit des Produktes $g_N \beta$ unter Zuhilfenahme einfacher Theorien für β extrapoliert werden. Für sehr hohe Temperaturen ist das magnetische Moment im Mittel Null, also $B_{int} = 0$, $\beta = 1$, so daß aus der für $T \rightarrow \infty$ extrapolierten Larmorfrequenz g_N bestimmt werden kann. Theoretische Berechnungen von β -Faktoren für freie paramagnetische Seltene Erd Ionen gibt es von Günther und Lindgren (Gün 64).

Besonders einfach ist die Berechnung für den Fall, daß nur der ionische Grundzustand mit dem Gesamtdrehimpuls J zu berücksichtigen ist:

Im thermischen Gleichgewicht stellt sich infolge des angelegten äußeren Feldes eine mittlere Polarisierung der ionischen Momente ein. Das innere Feld ergibt sich zu:

$$B_{int}(T) = -B(0) [\langle J_z \rangle / J] . \quad (II.15)$$

Dabei ist $B(0)$ das Hyperfeinfeld am Kernort bei $T = 0$, J der Gesamtdrehimpuls des Ions im Grundzustand und $\langle J_z \rangle$ der Erwartungswert in Feldrichtung. Nach der Boltzmannstatistik folgt:

$$\langle J_z \rangle / J = 1/J \frac{\sum_{J_z=-J}^J J_z \exp(-E_{J_z}/kT)}{\sum_{J_z=-J}^J \exp(-E_{J_z}/kT)} . \quad (II.16)$$

Die E_{J_z} sind Energieeigenwerte der magnetisch aufgespaltenen Zeemanniveaus $E_{J_z} = g_J \mu_B B_{ext} J_z$ (g_J : Lande - Faktor, μ_B : Bohrsches Magneton, J_z : ganzzahlig von $-J$ bis J).

In der Hochtemperaturnäherung der Brillouin-Funktion, $E_{J_z} \ll kT$, erhält man:

$$\frac{\langle J_z \rangle}{J} = - \frac{g_J \mu_B (J+1)}{3kT} B_{\text{ext}} \quad (\text{II.17})$$

$$\text{Es folgt } B_{\text{int}} = \frac{g_J \mu_B (J+1) B(0)}{3kT} B_{\text{ext}} \quad (\text{II.18})$$

$$\text{und } \beta - 1 = \frac{g_J \mu_B (J+1) B(0)}{3kT} \quad .$$

Damit folgt $(\beta-1)$ ähnlich wie die makroskopische Suszeptibilität einem Curie - Gesetz.

Das Hyperfeinfeld $B(0)$ resultiert für freie Seltene Erd Ionen im wesentlichen aus einem Beitrag der nicht abgeschlossenen 4f - Elektronenschale und einem Core - Polarisationsbeitrag der abgeschlossenen Elektronenschalen:

$$B(0) = B_{4f} + B_{\text{core}} \quad (\text{II.19})$$

B_{4f} ist die Summe eines Feldes, das von der Bahnbewegung der Elektronen herrührt und eines Feldes, das sich aus der Spinmagnetisierung der 4f - Elektronen ergibt. Es gilt (Ble 72):

$$B_{4f} = 2 \mu_B \langle r^{-3} \rangle [\langle J \parallel N_L \parallel J \rangle + \langle J \parallel N_S \parallel J \rangle] J, \quad (\text{II.20})$$

dabei ist L der Bahndrehimpuls, S der Spin und J der Gesamtdrehimpuls der 4f - Elektronen.

Bahnanteil $\langle J \parallel N_L \parallel J \rangle$ und Spinanteil $\langle J \parallel N_S \parallel J \rangle$ zu B_{4f} lassen sich bei bekannten L , S , J leicht berechnen und sind z.B. bei Bleaney (Ble 72) für die Grundzustandskonfigurationen der Seltenen Erden tabelliert. Im allgemeinen dominiert der Bahnanteil $\langle J \parallel N_L \parallel J \rangle$.

$\langle r^{-3} \rangle$ ist der mittlere inverse kubische Abstand der 4f-Elektronen vom Kern und μ_B das Bohrsche Magneton.

B_{core} entsteht durch Polarisierung der abgeschlossenen Schalen des Elektronenrumpfes und liefert bis auf die Ausnahmen Gd^{3+} und Eu^{2+} ($L=0$) nur einen kleinen Beitrag zu $B(0)$. Wegen der hohen Aufenthaltswahrscheinlichkeit von s-Elektronen am Kernort werden nur Beiträge von s-Schalen berücksichtigt. Die beiden s-Elektronen der gleichen Schale, von denen das eine den Spin parallel, das andere den Spin antiparallel zum 4f-Spin S hat, erfahren eine unterschiedliche Austauschkopplung. Dadurch werden die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $|\psi_{\uparrow}|^2$ und $|\psi_{\downarrow}|^2$ der s-Elektronen am Kernort unterschiedlich, wodurch eine von Null verschiedene Spindichte und ein Magnetfeld resultiert. B_{core} läßt sich ähnlich wie das Fermi Kontakthyperfeinfeld von s-Leitungselektronen in einem Metall beschreiben:

$$B_{\text{core}} = - (16\pi/3) \mu_B [|\psi_{\uparrow}|^2 - |\psi_{\downarrow}|^2] s, \quad (\text{II.21})$$

wobei s der Spin eines s-Elektrons ist ($s=1/2$).

Nach einer von Bleaney (Ble 72) angegebenen Näherungsformel läßt sich B_{core} abschätzen zu:

$$B_{\text{core}} = - 0.1 (g_J - 1) J \quad (\text{MG}). \quad (\text{II.22})$$

Für die Grundzustandskonfiguration des 3-wertigen Cer Ions ($4f^1$, $S=1/2$, $L=3$, $J=5/2$) resultieren die folgenden Magnetfelder am Kernort:

$$B_{4f}(\text{Ce}^{3+}) = 1.914 \text{ MG},$$

$$B_{\text{core}}(\text{Ce}^{3+}) = 0.035 \text{ MG}.$$

$$\text{Die Summe ergibt: } B(0) (\text{Ce}^{3+}) = 1.95 \text{ MG}.$$

Derart hohe Felder im Bereich 2 bis 8 MG sind typisch für stabile SE Ionen (Ausnahmen: Gd, Eu).

Bei der Berechnung von B_{4f} wurden neuere Werte für $\langle r^{-3} \rangle = 4.46$ a.u. von Freeman und Desclaux (Fre 79) benutzt, die unter Berücksichtigung von relativistischen Effekten berechnet wurden.

Für ein 4-wertiges Cer Ion ($4f^0$, $S=0$, $L=0$, $J=0$) sind B_{4f} und B_{core} Null.

In Abb.11 sind die theoretisch berechneten Werte von β gegen $1/T$ aufgetragen.

Für Ce^{3+} ergibt sich eine Curie Gerade, deren Steigung durch das Hyperfeinfeld $B(0)$ bestimmt wird.

4-wertiges Cer zeigt ein unmagnetisches Verhalten mit einem temperaturunabhängigen paramagnetischen Verstärkungsfaktor $\beta=1$.

Die große Änderung von β beim Übergang $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$ müßte sich in entsprechend großen Änderungen der Larmorfrequenz zeigen. Bei 100 K beträgt diese Differenz mehr als einen Faktor 2, bei Zimmertemperatur unterscheiden sich die Frequenzen um ca. 25%. Derartige Unterschiede sind mit der TDPAD - Methode bequem meßbar.

Für zwischenvalente Cer Systeme erwarten wir Meßergebnisse, die zwischen der Curie Geraden für Ce^{3+} und dem unmagnetischen Ce^{4+} Verhalten liegen.

Einige kleinere Korrekturen zu β werden in Abschnitt IV.4 diskutiert.

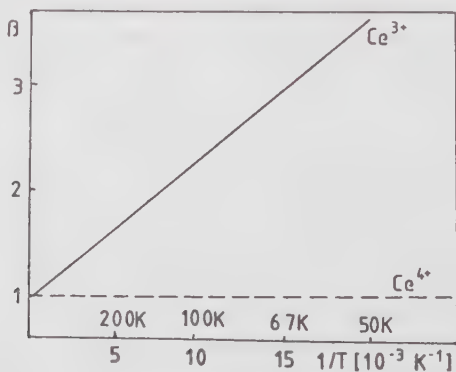


Abb.11 Theoretische Vorhersagen des paramagnetischen Verstärkungsfaktors für Ce^{3+} und für Ce^{4+} .

II.3 Spindynamik

Der Abbau des Kernspinalignments erfolgt über dynamische Wechselwirkung mit der Umgebung, d.h. durch elektrische und magnetische Hyperfeinwechselwirkung.

An dieser Stelle wird der paramagnetische Beitrag zur Kernspinrelaxation, der im Rahmen dieser Arbeit am meisten interessiert, diskutiert.

Die Kopplung des Kernspins I und des 4f-Spins J wird durch den Hamiltonian der Hyperfeinwechselwirkung beschrieben:

$$H_{HF} = A \mathbf{I} \cdot \mathbf{J} \quad (II.23)$$

mit $A = g_N \mu_N B(0)/J = \hbar \omega_J$.

Dabei ist A die Kopplungskonstante der Hyperfeinwechselwirkung.

Schnelle Richtungsfluktuationen des 4f-Spins, d.h. Übergänge zwischen den Zeemanunterniveaus, verursachen fluktuierende Hyperfeinfelder am Kernort, die das Kernspinalignment im Laufe der Zeit zerstören.

Den 4f-Spinfluktuationen wird eine Korrelationszeit τ_J zugeordnet.

Nach der Theorie von Abragam und Pound (Abr 53, Nar 75) werden die Anfangsamplituden der Anisotropiekoeffizienten A_k der Kern γ -Strahlung exponentiell mit einer Relaxationszeit $(\tau_M)_k$ gedämpft.

$$(\tau_M)_k^{-1} = (1/3) k(k+1) \omega_J^2 J(J+1) \tau_J \quad (II.24)$$

mit $k = 2, 4, \dots$ bei TDPAD - Experimenten.

Die Rechnung von Abragam und Pound basiert auf der Annahme, daß die Korrelationszeit der 4f-Spinfluktuation klein ist

verglichen mit der charakteristischen Präzessionsperiode des nuklearen Spins im Magnetfeld $B(0)$:

$$\tau_J \omega_J \ll 1. \quad (II.25)$$

Diese Bedingung ist in der Regel in unseren Messungen erfüllt.

Da es genügt, die Winkelverteilung bis $k_{\max} = 2$ zu betrachten (siehe Kap.II.1) folgt eine Kernspinrelaxationsrate:

$$\tau_M^{-1} = (\tau_M)_2^{-1} \quad (II.26)$$

$$= 2(\mu_N/\hbar)^2 ((J+1)/J) g_N^2 B(0)^2 \tau_J.$$

Die Kernspinrelaxationsrate ist umgekehrt proportional zur 4f-Spinfluktuationsrate und proportional zum Quadrat des Kern g-Faktors und des Hyperfeinfeldes.

Größenordnungsmäßig ist $\omega_J \approx 10^9 \text{ s}^{-1}$; bisherige Messungen an stabilen Seltenen Erd Systemen in metallischer Umgebung ergeben 4f-Spinfluktuationsraten τ_J^{-1} von 10^{12} bis 10^{13} s^{-1} (Bar 82). Dabei wird die 4f-Spinfluktuation vorwiegend durch Austauschwechselwirkung mit den Metallelektronen verursacht. Für valenzfluktuierende konzentrierte Cer Legierungen ergeben Neutronenstreuungen noch höhere Spinfluktuationsraten von ca. $2 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$.

In allen Fällen ist die Bedingung $\tau_J \omega_J \ll 1$ gut erfüllt. Es ist nicht ganz sicher, wie weit die obigen Beziehungen gelten, wenn starke Ladungsfluktuationen vorliegen.

Im Gegensatz zu Spinfluktuationen, die zu Richtungsfluktuationen des Hyperfeinfeldes führen, treten bei Ladungsfluktuationen sowohl Änderungen des Hyperfeinfeldes im Betrag (für Ce zwischen 0 und 2 MG), als auch in der Richtung auf.

III. Erzeugung der Systeme =====

Eine zentrale Rolle in dieser Arbeit spielt die Erzeugung der Systeme durch Schwerionenreaktionen. Die Schwerionenreaktionen

- a) erzwingen extrem verdünnte Legierungen - isolierte 4f-Ionen im Metall,
- b) ermöglichen Rückstoßimplantation in beliebige Matrizen
- c) und regen Kernisomere an, deren Zerfall Auskunft über das magnetische Verhalten des Systems gibt.

Im folgenden werden kernphysikalische und festkörperphysikalische Aspekte der Erzeugung der Systeme mit Schwerionenstrahlen dargestellt.

III.1 Kernreaktionen

In Abb.12 ist das Potential einer Schwerionenreaktion skizziert. Es ist die Summe von Kernpotential V_N , Coulombpotential V_C und Zentrifugalpotential V_L für verschiedene Werte des Bahndrehimpulses L als Funktion des radialen Abstandes der Zentren der beiden Kerne aufgetragen.

Das Coulombpotential der Kerne mit den Ladungen Z_1e und Z_2e ist bis zur Berührung der Kerne stark abstoßend ($V_C = Z_1 Z_2 e^2 / R$). Bei Berührung der Kerne wirkt das kurzreichweitige, stark anziehende Kernpotential - näherungsweise beschreibbar durch ein stark anziehendes Rechteckpotential. Die Höhe der dabei entstehenden Coulombbarriere E_B läßt sich für Schwerionenreaktionen mit folgender einfacher Formel abschätzen (Boh 72):

$$E_B = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R_1 + R_2}, \quad R_i = 1.16 A_i^{1/3} + 1.2 \quad (\text{III.1})$$

A_i : Massenzahlen von Targetkern und Projektil

Die entsprechende Laborenergie E_{lab} kennzeichnet die Einschüßenergie des Projektils, ab der merkliche Reaktionswirkungsquerschnitte auftreten.

$$E_{\text{lab}} = \frac{m+M}{M} E_B$$

m : Projektilmassenzahl

M : Targetmassenzahl (III.2)

Das ebenfalls repulsive Zentrifugalpotential $V_L \propto L(L+1)/R^2$ führt zu einer weiteren Erhöhung der Barriere für die Erzeugung von Kernzuständen mit hohem relativen Bahndrehimpuls L .

Bei Schwerpunktsenergien E_{CM} oberhalb der Coulombbarriere wird im Mittel der Drehimpuls $\langle J \rangle$ übertragen (Hod 78):

$$\langle J \rangle = (8m)^{1/2} (R_1 + R_2) (E_{\text{CM}} - E_B)^{1/2} / 3\hbar \quad (\text{III.3})$$

Bei einer Compoundkernreaktion verteilt sich die Energie in

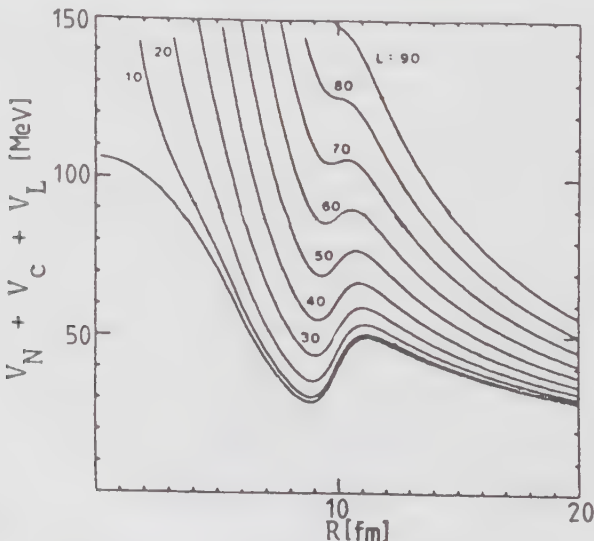


Abb.12 Potentialverlauf der Schwerionenreaktion $^{18}\text{O} + ^{120}\text{Sn}$ (Hod 78).

einem relativ langsamen Prozeß auf eine Vielzahl von Nukleonen (in ca. 10^{-18} bis 10^{-16} s, d.h. langsam verglichen mit der Durchflußzeit des Projektils durch den Targetkern von 10^{-23} s oder der Zeit, in der direkte Reaktionen ablaufen von ca. 10^{-22} s).

Die Anregungsenergie E_x des Compoundkerns resultiert aus Schwerpunktsenergie und Q-Wert der Kernreaktion:

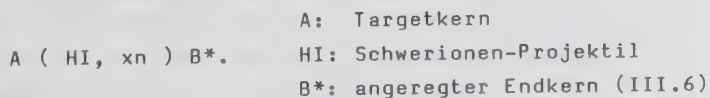
$$E_x = E_{CM} + Q. \quad (III.4)$$

Der Q-Wert einer Kernreaktion entspricht der Differenz der Energien des Anfangs- und Endzustandes, die sich aus der Differenz der Ruhemassen des Anfangs- und Endzustandes infolge unterschiedlicher Bindungsenergien der Reaktionspartner ergibt:

$$Q = M_I + M_T - M_C, \quad \begin{array}{l} I: \text{Ion, } T: \text{Target,} \\ C: \text{Compoundkern.} \end{array} \quad (III.5)$$

Die Massen können z.B. den Massentabellen von Wapstra und Bós (Wap 77) entnommen werden.

Der hochangeregte Compoundkern verliert einen großen Teil seiner Anregungsenergie über Teilchenemission. Im Bereich schwerer und mittelschwerer Kerne handelt es sich vorwiegend um Neutronenemission, d.h., es finden meist Kernreaktionen folgender Art statt:



Eine Abdampfung geladener Teilchen (z.B. Protonen, α -Teilchen) ist im Bereich schwerer Kerne wegen der hohen Coulombbarriere relativ unwahrscheinlich, tritt aber im Bereich leichter Compoundkerne infolge einer kleineren Coulombbarriere für die Emission geladener Teilchen auf.

Die Abdampfreaktion folgt der Unabhängigkeitshypothese, die besagt, daß der Zerfall eines Compoundkerns mit der Anregungsenergie E_x , dem Gesamtdrehimpuls I und der Parität P unabhängig von dem Weg ist, auf dem er geformt wurde (Nat 69). Die Wirkungsquerschnitte für Teilchenemission hängen näherungsweise nur von der Anregungsenergie des gebildeten Compoundkerns ab (siehe Abb.13).

Für die Verdampfung von n Neutronen ist eine mittlere Anregungsenergie des Compoundkerns $E_{x\text{peak}}$ notwendig:

$$E_{x\text{peak}} = n \epsilon + \sum_{i=1}^n B_{ni}. \quad (\text{III.7})$$

Dabei sind die B_{ni} die Bindungsenergien der Neutronen und ϵ ist die mittlere Energie, die bei der Verdampfung eines

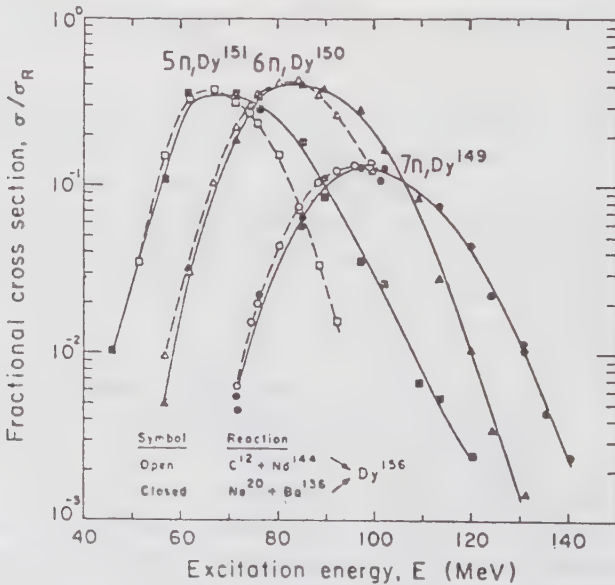


Abb.13 Neutronenverdampfungsquerschnitte in Abhängigkeit von der Anregungsenergie eines Compoundkerns (^{156}Dy), der auf zwei verschiedenen Wegen (einmal mit einem ^{20}Ne Strahl, einmal mit einem ^{12}C Strahl) gebildet wurde (Ale 64).

Neutrons dem Compoundsystem als kinetische Energie und γ -Energie verloren geht. Näherungsweise ist ϵ nur von der Massenzahl des Compoundkerns A_C abhängig. Aus einer Vielzahl von Experimenten wurde für $83 < A_C < 265$ eine empirische Formel abgeleitet (Neu 73):

$$\epsilon = (8.98 - 2.40 A_C/100) \text{ MeV.} \quad (\text{III.8})$$

Im Bereich der Seltenen Erden liegen diese Energien etwa bei ca. 5 MeV, die Neutronenbindungsenergien im Mittel bei 8 MeV, so daß in Abhängigkeit von der Anregungsenergie des Compoundkerns ca. alle 13 MeV ein neues Maximum im Neutronenwirkungsquerschnitt auftritt (s. Abb.13). Bei kleinen Energien sind die Reaktionswirkungsquerschnitte infolge einer relativ hohen Coulombbarriere bei Schwerionenreaktionen unterdrückt, treten aber bei Benutzung leichterer Projektile wieder auf.

Es gibt in der Regel mehrere Möglichkeiten, einen angeregten Endkern zu erzeugen. Limitiert sind diese Möglichkeiten durch eine endliche Zahl von stabilen Targetisotopen, eine beschränkte Zahl von Schwerionen Projektilen an dem jeweiligen Beschleuniger und durch die bei Schwerionenreaktionen relativ hohen Coulombbarrieren, die einen Teil der (HI, xn) - Reaktionen unterdrücken.

Für die von uns geplante Rückstoßimplantation ist es sinnvoll, ein möglichst schweres Projektil zu wählen.

Für die ausgewählte Kernreaktion wird die Anregungsenergie des Compoundkerns abgeschätzt, unter Verwendung des Q-Wertes der Compoundkernbildung die Schwerpunktsenergie berechnet und in die entsprechende Laborenergie umgerechnet.

Anschließend ist zu prüfen, ob diese Energie groß genug ist, um die Coulombbarriere zu überwinden und ob sie groß genug ist, um den gewünschten Drehimpuls zu übertragen, der für die Anregung des von uns gewählten Hochspin - Kernisomers notwendig ist.

Unabhängig von diesen groben Überschlagsrechnungen, die nur auf einige MeV genau sind, ist es sinnvoll, in kernphysikalischen Nachschlagwerken (z.B. Nuclear Data Tables) nach gemessenen Reaktionswirkungsquerschnitten für die gewünschte Reaktion zu suchen. Auch Meßwerte von ähnlichen Reaktionen können herangezogen werden.

Wurde z.B. der gewünschte Compoundkern über ein anderes Projektil - Targetsystem erzeugt, so ist es, wie in Abb.13 gezeigt, möglich, die Anregungsenergie zu übernehmen und dann daraus für das neue Projektil - Targetsystem die Einschußenergie zu berechnen.

Wurde die gewünschte (HI,xn) - Reaktion mit gleichem Projektil und gleicher Zahl von abgedampften Neutronen an einem benachbarten Targetkern durchgeführt, so macht man keinen allzu großen Fehler, wenn man die Einschußenergie nur auf die unterschiedlichen Q-Werte der entsprechenden Kernreaktionen korrigiert (näherungsweise gleiche ϵ -Werte, näherungsweise gleiche Umrechnung vom Schwerpunkts- ins Laborsystem).

III.2 Rückstoßimplantation

Die Rückstoßenergie der Verdampfungsrestkerne kann ausgenutzt werden, um sie aus einer dünnen Schicht des Targetmaterials heraus in ein dahinterliegendes Wirtsmaterial zu implantieren.

Unter Annahme des zentralen Stoßes erhält der Compoundkern eine Rückstoßenergie E_C :

$$E_C = \frac{m}{m+M} E_{\text{lab.}} \quad (\text{III.9})$$

Die n Neutronen dampfen im Schwerpunktssystem näherungsweise isotrop ab, so daß die Geschwindigkeit der Restkerne sich nicht ändert. Die Energie des Restkerns E_R ist etwas reduziert:

$$E_R = \frac{A_C - n}{A_C} E_C. \quad (\text{III.10})$$

Die Restionen werden in einer metallischen Umgebung durch "electronic" und "nuclear stopping" abgebremst. Winkel- und Energiestraggling führen zu einer Reichweitenverteilung, wie sie in Abb.14 skizziert ist. R ist dabei die mittlere Reichweite, $\sigma_{\perp}$ das "transverse straggling" und $\sigma_{\parallel}$ das "longitudinal straggling". Die beiden letzten Größen sind jeweils Standardabweichungen der Reichweitenverteilungen. Um nahezu alle Restkerne aus einer dünnen Schicht des Targetmaterials in ein dahinterliegendes Wirtsmaterial zu implantieren, muß für die Schichtdicke des Targetmaterials $d(T)$ gelten:

$$d(T) \leq R(T) - \sigma_{\parallel}(T). \quad (\text{III.11})$$

Dabei sind $R(T)$ und $\sigma_{\parallel}(T)$ die Reichweite bzw. das "longitudinal straggling" der Rückstoßkerne im Targetmaterial. Ist diese Bedingung erfüllt, können auch die meisten Rückstoßkerne, die in der ersten Atomlage des Targets gebildet wurden, das Targetmaterial durchdringen (siehe Abb.14).

Bei der Festlegung der Targetschichtdicke müssen zwei Überlegungen gegeneinander abgewogen werden:

- 1) Um möglichst viele Rückstoßkerne zu erzeugen, sollte die Targetschicht möglichst dick sein (Gleichheitszeichen in der obigen Gleichung).

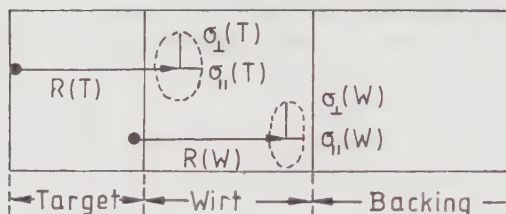


Abb.14 Reichweitenverteilung von Rückstoßkernen bei einer Rückstoßimplantation.

- 2) Um die Rückstoßkerne möglichst vollständig und tief in das dahinterliegende Wirtsmaterial zu implantieren und damit weniger sensitiv auf Verunreinigungen in der Nähe der Oberfläche des Wirtsmaterials zu sein, sollte die Targetschicht möglichst dünn sein.

Die Dicke des Wirtsmaterials $d(W)$ muß so gewählt werden, daß möglichst alle Rückstoßkerne, auch die, die in der letzten Atomlage des Targets erzeugt wurden, abgestoppt werden:

$$d(W) > R(W) + \sigma_{\parallel}(W). \quad (\text{III.12})$$

Die Schichtdicke des Wirtsmaterials sollte dann möglichst klein sein (Gleichheitszeichen), wenn der Schwerionenstrahl in dieser Schicht Kernreaktionen erzeugt, die zu einem störenden Untergrund führen. Die Schichtdicke kann andererseits beliebig dick gewählt werden, wenn sie aus einem Material mit so hoher Kernladungszahl Z besteht, so daß infolge eines hohen Coulombwalls keine Kernreaktionen möglich sind. In diesem Fall kann auf das Backing verzichtet werden. Das Backing (siehe Abb.14) - möglichst ein Material mit hoher Kernladungszahl - dient zum Abstoppen des Schwerionenstrahls, d.h. seine Dicke sollte größer sein als die Reichweite des Schwerionenstrahls.

Energieverluste und Reichweiten von allen schweren Ionen mit Energien pro Masseneinheit zwischen 0.0125 MeV/amu und 12 MeV/amu in 24 ausgewählten Materialien lassen sich aus halbempirischen Rechnungen von Northcliffe und Schilling (Nor 70) entnehmen und durch Interpolation auch für andere Wirtsmetalle abschätzen.

Auf einer breiteren experimentellen Basis beruht das neuere Tabellenwerk von Littmark und Ziegler (Zie 80, Lit 80), das aber kaum Energieverluste und Reichweiten von schweren Ionen mit relativ kleinen Energien, wie sie bei den von uns erzeugten Rückstoßkernen auftreten, enthält. Es eignet sich aber gut, um Energieverluste und Reichweiten der Projektile in beliebigen Matrizen abzuschätzen.

Die Standardverteilung der Reichweiten, das "longitudinal" und "traverse straggling", kann grob aus dem Tabellenwerk von Littmark (Lit 80) extrapoliert werden.

III.3 Erzeugung von Cer Kernsonden

Das Verhalten isolierter Cer Ionen in metallischen Festkörpern wurde teilweise mit bis zu drei verschiedenen Cer Kernsonden untersucht.

Geeignete Kernisomere mit langen Lebensdauern (>20 ns) und hohem Spin sind im ^{136}Ce (Mül 78, Bar 80, Bar 81), ^{138}Ce (Lud 76, Mül 78, Bar 80) und im ^{139}Ce (Lud 76, Bar 80) bekannt. Im folgenden werden einige kernphysikalische Eigenschaften der Kernsonden aufgelistet:

^{136}Ce : 2990 keV, 10^+ , $T_{1/2} = 2 \mu\text{s}$, $g_N = -0.180$

^{138}Ce : 3538 keV, 10^+ , $T_{1/2} = 82$ ns, $g_N = -0.170$

^{139}Ce : 2631 keV, $19/2^-$, $T_{1/2} = 70$ ns, $g_N = 0.420$

Der Einsatz mehrerer Cer Kernsonden ist vorteilhaft, weil sich Larmorfrequenzen und Relaxationszeiten mit der von der

physikalischen Problemstellung erforderlichen Genauigkeit bestimmen lassen. Relaxationszeiten lassen sich mit optimaler Genauigkeit messen, wenn sie vergleichbar mit der Halbwertszeit $T_{1/2}$ des Kernisomers sind. Außerdem können wir durch einen Vergleich der Relaxationsraten, die im gleichen System mit unterschiedlichen Kernsonden gemessen wurden, feststellen, wie groß eine mögliche Quadrupoldämpfung infolge von Gitterstörungen ist ("isotopic separation", siehe Kap.IV.5).

Aus unten näher ausgeführten Gründen entschieden wir uns, die Cer Kernsonden über folgende Kernreaktionen zu erzeugen:



^{138}Ce und ^{139}Ce können vorteilhafterweise gleichzeitig mit einem ^{13}C - Strahl erzeugt werden.

Für die Kernreaktion $^{130}\text{Te}(^{13}\text{C}, xn)$ gibt es gemessene Anregungsfunktionen (Oga 75), deren Wirkungsquerschnitts-maxima für $x=4$ bei ca. 55 MeV, für $x=6$ bei ca. 85 MeV liegen. Dies ist in guter Übereinstimmung mit einer Abschätzung entsprechend der Beschreibung in Kap.III.1, die für die $(^{13}\text{C},4n)$ - Reaktion eine Einschubenergie von 57 MeV ergibt.

Für die $(^{13}\text{C}, 5n)$ - Reaktion liegt das Maximum des Wirkungsquerschnitts dann bei ca. 70 MeV.

Um die Kernisomere im ^{138}Ce und im ^{139}Ce gleichzeitig anzuregen, wurde eine mittlere Einschubenergie von 63 MeV gewählt. Diese Energie liegt deutlich oberhalb des Coulombwands der Reaktion bei $E_{\text{lab}}=45\text{MeV}$.

Die ^{16}O - Energie wurde mit 84 MeV höher gewählt, als eine Abschätzung nach Kap.III.1 ergibt (69 MeV), da keine gemessenen Anregungsfunktionen vorlagen.

Eine etwas höhere Einschubenergie ist gerechtfertigt durch einen Energieverlust des Strahls in der Sn-Targetschicht

(ca. 2 MeV) und wegen der relativ großen Halbwertsbreiten der xn- Wirkungsquerschnitte von ca. 15 MeV bei ähnlichen Kernreaktionen (siehe Abb.13).

Eine zu niedrige Einschußenergie kann nur durch eine sehr aufwendige Neueinstellung des Beschleunigers erhöht werden. Eine etwas zu hohe Einschußenergie läßt sich dagegen einfach durch Absorberfolien reduzieren. Die ^{16}O - Einschußenergie wurde in einem Teil der Experimente durch 2.5 μm dicke Absorberfolien um ca. 6 MeV (Zie 80) reduziert.

Die ^{16}O - Strahlenergie liegt hoch über der Coulombbarriere der Kernreaktion, die zu $E_{\text{lab}} = 58 \text{ MeV}$ abgeschätzt wurde. Der mittlere Drehimpulsübertrag beträgt für die Kernreaktionen mit den ^{13}C - Strahl 23 $\hbar$ und mit dem ^{16}O - Strahl 27 $\hbar$ und ist damit groß genug, um die spinisomeren Zustände mit $I=10\hbar$ und $19/2 \hbar$ zu bevölkern.

III.4 Erzeugung der Cer Systeme durch Rückstoßimplantation

a) ^{138}Ce und ^{139}Ce Systeme

Die Kernreaktionen $^{130}\text{Te} (^{13}\text{C}, \text{xn}) ^{138}, ^{139}\text{Ce}$ erfordern eine ^{130}Te - Targetschicht. Als Wirtsmaterialien wurden Th, Ir, Pt, Ta, Sn, Pb, Ce und Ce.₉₀Th.₁₀ gewählt.

Die Dicken der Schichten resultieren aus Überlegungen, wie sie in Kapitel III.2 zur Rückstoßimplantation angestellt wurden.

Die $^{138}, ^{139}\text{Ce}$ - Restkerne der gewählten Kernreaktion haben eine Rückstoßenergie von ca. 5.6 MeV. Die Reichweite der $^{138}, ^{139}\text{Ce}$ - Ionen im Te - Targetmaterial beträgt ca.

1.0 mg/cm^2 (Nor 70), das "longitudinal straggling" ca. 0.3 mg/cm^2 und das "transverse straggling" ca. 0.35 mg/cm^2 (Lit 80). Es resultiert eine Targetschichtdicke $d(T) < 0.7 \text{ mg}/\text{cm}^2$.

Um die Cer Ionen tief (ca. 10000 Å) in das dahinterliegende Wirtsmaterial zu implantieren, wurde eine etwas dünnere

Targetschicht von 0.5 mg/cm^2 ^{130}Te gewählt. Eine tiefe Implantation ist besonders wichtig bei Wirtsmaterialien, die leicht an der Oberfläche oxidieren, hier besonders für Cer. In den meisten Fällen wurde eine dicke Wirtsschicht gewählt, die gleichzeitig die Funktion eines Backings zum Abstoppen des Strahls übernimmt. In den Fällen, in denen die Einschubenergie über der Coulombschwelle für Kernreaktionen an diesem Wirtsmaterial liegt, mußte mit Untergrund aus Kernreaktionen im Wirtsmaterial gerechnet werden.

Die Coulombschwellen für Kernreaktionen an Th und Pb liegen mit 67 und 63 MeV oberhalb der Einschubenergie von 63 MeV. Hier ist kein zusätzlicher Untergrund aus dem Wirtsmaterial zu befürchten. Die Coulombschwellen für Kernreaktionen an Ta, Pt und Ir liegen mit 58, 61 und 60 MeV etwas unterhalb der Einschubenergie. Der Untergrund ist klein, da die Einschubenergie durch Energieverluste in der Targetschicht (ca. 0.6 MeV) und in einer dünnen Wirtsschicht (ca. 1.5 MeV) schon auf Energien abgebremst wurde, die näherungsweise diesen Coulombschwellen entsprechen.

Im Falle des Cer Backings liegt die Coulombbarriere mit ca. 49 MeV merklich unter der Einschubenergie, so daß bei den Experimenten mit den Wirtsmetallen Ce und $\text{Ce}_{.90}\text{Th}_{.10}$ mit Untergrund aus Kernreaktionen am Cer gerechnet werden mußte. Allerdings stellte sich heraus, daß dieser unsere wesentlichen Meßergebnisse nicht störte.

Die Coulombbarriere der Kernreaktion an Sn liegt noch niedriger, bei 44 MeV. Hier wurde mit einer dünnen Sn - Schicht (1.3 mg/cm^2) auf einem Ta - Backing gearbeitet.

b) ^{136}Ce - Systeme

Die Kernreaktion $^{124}\text{Sn}(^{16}\text{O}, 4n)^{136}\text{Ce}$ zur Erzeugung der ^{136}Ce - Kernsonden erfordert eine ^{124}Sn Targetschicht. Als Wirtsmaterial wurde hier nur Th vorgesehen.

Die ^{136}Ce - Restkerne haben eine Rückstoßenergie von 9.3 MeV. Die Reichweite der ^{136}Ce Ionen im Sn Targetmaterial beträgt dann 1.5 mg/cm^2 (Nor 70). Das "longitudinal

straggling" beträgt ca. 0.3 mg/cm^2 , das "traverse straggling" ca. 0.4 mg/cm^2 . Um die ^{136}Ce Ionen tief ins Th Metall zu implantieren, wurde eine ^{124}Sn Schicht von 0.8 mg/cm^2 gewählt.

Die Einschubenergie liegt unterhalb der Coulombbarriere für Kernreaktionen mit Th (89 MeV). Damit kann eine dicke Th - Schicht gewählt und auf ein weiteres Backing verzichtet werden.

III.5 Bemerkungen über den Zustand der Cer Systeme nach der Rückstoßimplantation

Hier sollen einige Angaben über den Zustand des Targetsystems während einer TDPAD-Messung gemacht werden.

Im Teil (a) wird die Konzentration der implantierten Cer Ionen abgeschätzt.

Weiterhin wird das Schicksal des Systems während und nach dem Abbremsprozeß der Rückstoßionen diskutiert. Der Abbremsvorgang dauert 10^{-14} bis 10^{-12} s (Sch 78) und ist damit lange vor Beginn der TDPAD - Messung von typisch 10 ns beendet .

Diskutiert werden sollen Überlegungen, ob sich das implantierte Cer Ion beim Start der TDPAD - Messung im ionischen Grundzustand befindet (b) und ob beim Abbremsprozeß das Kernspinalignment erhalten bleibt (c).

Weiterhin wird der Frage nachgegangen, auf welchem Gitterplatz das Cer Ion vorzugsweise nur Ruhe kommt (d).

Dieses Problem ist korreliert mit möglichen Strahlenschäden nach Rückstoßimplantation. Auswirkungen von Strahlenschäden auf die Meßergebnisse mit der TDPAD - Methode werden später in Kap.IV.5 besprochen.

a) Konzentration der implantierten Ionen

Eine statistisch gute TDPAD - Messung verlangt ca. 10^6 γ -Ereignisse. Da die γ -Detektoren nur ca. 1/100 des gesamten Raumwinkels abdecken, müssen 10^8 γ -Ereignisse des beobachteten Übergangs im gesamten Raumwinkel auftreten. Unter der Annahme, daß jede Kernreaktion das gewünschte Isomer bevölkert, was in unseren Fällen überwiegend richtig ist, sind 10^8 Kernreaktionen notwendig.

10^8 Rückstoßkerne werden in einen Wirtsmetallbereich von ca. 1mm^2 Fläche (Strahlfleckdurchmesser) und einer Dicken- ausdehnung, die ca. 1mg/cm^2 (Reichweite) entspricht, implantiert. In diesem Bereich befinden sich bei einer mittleren Wirtsmassenzahl von 200 ca. $(10^{-5}/200) \cdot 6 \cdot 10^{23} = 3 \cdot 10^{16}$ Teilchen. Die relative Fremdionenkonzentration beträgt dann $10^8/(3 \cdot 10^{16}) = 3 \cdot 10^{-9}$.

Damit ist die Fremdionenkonzentration auch bei 10 Messungen am gleichen Target, z.B. Messungen bei verschiedenen Temperaturen, mit einer um einen Faktor 30 besseren Statistik, nicht größer als 1 ppm.

Die Messungen erfolgen also an isolierten Fremdionen.

b) Ionischer Zustand der implantierten Cer-Ionen

Je nach Energie werden die Rückstoßionen beim Durchgang durch Materie mehrfach ionisiert und hoch angeregt. Nach Beendigung des Abbremsprozesses, der weniger als 10^{-12}s dauert, wird das Ion in einer metallischen Umgebung in ca. 10^{-12}s in den ionischen Zustand übergeführt, der dem chemischen Gleichgewicht der Matrix entspricht. Das heißt, die Anzahl der 4f Elektronen des implantierten Cer Ions entspricht innerhalb sehr kurzer Zeit dem chemischen Gleichgewicht.

Ein weiteres Problem ist die Frage nach dem Anregungszustand von Ce^{3+} . Sicherlich wird auch der $J=7/2$ Zustand des Ce^{3+} während des Abbremsprozesses angeregt (z.B. über Elektronenstoß). Im freien Ion wäre dieser Zustand meta-

stabil (Übergänge von $J=7/2 \rightarrow 5/2$ sind wegen $\Delta l=0$ verboten). Die Abregung des $J=7/2$ - Zustandes erfolgt aber in einem Metall durch Austauschwechselwirkung mit Leitungselektronen ebenfalls in einer Zeit von ca. 10^{-12} s (siehe Kap. II.3) bis auf einen Bruchteil, der der thermischen Besetzung entspricht.

Bei Beginn der TDPAD-Messung, ca. einige ns nach der Strahlanregung, befindet sich damit das implantierte Cer Ion im ionischen Grundzustand, der dem chemischen und thermischen Gleichgewicht entspricht.

c) Kernspinalignment

Das Kernspinalignment bleibt im allgemeinen während des Implantationsprozesses erhalten, auch wenn der Rückstoßkern durch eine Matrix mit hohen lokalen Hyperfeinfeldern fliegt. Der Grund hierfür ist die hohe Zahl der Stoßprozesse des Ce Ions mit Elektronen und Ionen der Wirtsmatrix. Während des Abbremsprozesses (10^{-13} s!) haben die auf den Kern wirkenden magnetischen oder elektrischen Hyperfeinfeld Korrelationszeiten von etwa 10^{-16} s. Fluktuierende hohe Felder (z.B. Magnetfelder in der Größenordnung Megagauss) können wegen der extrem kurzen Korrelationszeit keine wesentliche Relaxation des Kernspinsystems bewirken (siehe Kap.II.3). Eine Reduktion des Kernspinalignments kann nach dem Abbremsprozeß durch dynamische Relaxationsprozesse oder durch Verteilungen von Feldgradienten erfolgen.

Bedingt durch das zeitlich differentielle Meßverfahren der TDPAD-Methode kann zwischen einer vor Beginn der Messung erfolgten Reduktion des Alignments und einer Abnahme während der Lebensdauer des Isomers, d.h. in der Zeit von etwa 10 ns bis $10 T_{1/2}$, unterschieden werden.

d) Gitterplatz der implantierten Ionen, Strahlenschäden

Nach Rechnungen von Brice (Bri 76) kommt der überwiegende Anteil der implantierten Sonden durch Ersetzungsstoß auf einem Gitterplatz zur Ruhe, wenn beide Stoßpartner ver-

gleichbare Massen und Radien haben.

Diese theoretischen Abschätzungen sind mit den experimentellen Ergebnissen dieser und vieler anderer Arbeiten (siehe Nie 83) konsistent.

Insbesondere lassen sich Zwischengitterplätze nahezu sicher ausschließen.

Der metallische Radius des Cer Ions im Cer Metall ist erheblich größer als die metallischen Radien der Wirtsgitter Ta, Ir, Pt oder Sn, so daß Zwischengitterplätze des Cer Ions in diesen Gittern unwahrscheinlicher sind als die Bildung von Zwischengitterplätzen in den reinen Metallen Ta, Ir, Pt und Sn. Eine Abschätzung ergibt, daß insbesondere für Temperaturen $> 100\text{K}$ Zwischengitterplätze des Cer Ions in Matrizen mit kleinen metallischen Radien praktisch auszuschließen sind.

Die Zahl der Sprungprozesse wächst mit steigender Temperatur exponentiell an: $\nu = \nu_0 \exp(-E_M/kT)$, siehe Rec 83.

Dabei ist $\nu_0 \approx 10^{13}$ Hz und E_M die Wanderungsenergie, die für Zwischengitteratome in reinen Systemen ca. 0.1 eV beträgt.

Die anderen Wirte - Th, Ce, Ce_9Th_1 sind sowohl vom metallischen Radius als auch von elektronischen Eigenschaften her den Eigenschaften des Cer Ions ähnlich (oder gleich), so daß auch hier der Überwiegende Anteil der Cer Ionen auf normalen Gitterplätzen landet.

Kleinere Störungen könnten durch Gitterschädigungen in der Umgebung des substitutionellen Cer Platzes hervorgerufen werden.

Die experimentelle Erfahrung unserer Gruppe an vielen SE Systemen hat gezeigt, daß derartige Störungen hauptsächlich quadrupolare Dämpfungen verursachen, wobei Störungen des magnetischen Verhaltens bisher nicht nachweisbar waren. Quadrupolare Dämpfungen auf Grund von Strahlenschäden müssen bei der Analyse der 4f-Spindynamik berücksichtigt werden. Infolgedessen werden derartige Effekte in Kap.IV.5 und IV.6 näher behandelt.

IV. Experimentelles =====

IV.1 Experimenteller Aufbau

Alle Messungen wurden am Schwerionenbeschleuniger VICKSI des Hahn - Meitner Institutes in Berlin durchgeführt.

Das Photo in Abb.15 zeigt einen typischen experimentellen Aufbau.

Im Zentrum steht ein großer Elektromagnet. Der Schwerionenstrahl kommt durch das Strahlrohr (vorne im Bild) aus dem Zyklotron und trifft mitten zwischen den Polschuhen des Magneten auf das Target.

Die Geometrie der Magnetpolschuhe bedingte eine Konstruktion von Targetvakuumkammer, Target, Heiz- und Kühlvorrichtungen für das Target auf kleinstem Raum.

Die Messung der γ -Strahlung erfolgte mit 2 NaJ-Detektoren, die in rückwärtiger Strahlrichtung etwa unter 135° und $135^\circ + 90^\circ$ aufgestellt wurden. Wegen der besseren Energieauflösung wurde im allgemeinen zusätzlich ein Ge-Detektor benutzt. In den folgenden Abschnitten wird der experimentelle Aufbau näher beschrieben.

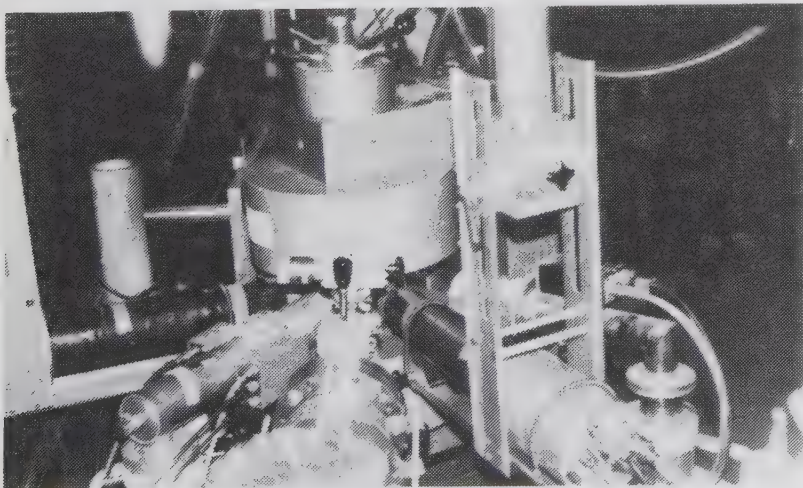


Abb.15 Typischer experimenteller Aufbau

a) Schwerionenstrahl

Mit VICKSI - der Name steht für Van-de-Graff-Isochron-
-Cyclotron-Kombination für Schwere Ionen - werden schwere Ionen in einer ersten Stufe mit einem Van-de-Graff Beschleuniger vorbeschleunigt und dann in einem Isochron-Zyklotron auf die Endgeschwindigkeit beschleunigt. Dazu werden die Ionen, die den Van-de-Graff Beschleuniger verlassen, mittels eines Bunchers in kurze Teilpakete von ca. 1 ns Breite gebündelt und durch einen Stripper mehrfach geladen. Die Beschleunigung im Zyklotron erfolgt durch hochfrequente elektrische Wechselfelder. Die einzelnen Strahlpulse folgen in einem zeitlichen Abstand, der der Zyklotronfrequenz entspricht (etwa 10 MHz).

Mit Hilfe eines Ablensystems kann ein Teil der Strahlpulse unterdrückt werden.

Zur Einstellung des 84 MeV ^{160}O -Strahls wurden 4-fach ionisierte Sauerstoffionen mit einer Zyklotronfrequenz von 11.2376 MHz beschleunigt. Das entspricht einer Strahlpulsfolge von 89 ns. Aufgrund der relativ langen Lebensdauer des ^{136}Ce Kernisomers von 2 μs war es erforderlich, eine Strahlpulsfolge von 10.6 μs ($T_0 \approx 5T_{1/2}$, siehe Kap.II.1) zu wählen, was mit Hilfe des Ablensystems zur Strahlpulsunterdrückung erreicht werden konnte.

Zur Einstellung des 63 MeV ^{13}C -Strahls wurden 3-fach ionisierte Kohlenstoffionen mit einer Zyklotronfrequenz von 10.7494 MHz beschleunigt. Das entspricht einer Strahlpulsfolge von 93 ns. Aufgrund der relativ kurzen Lebensdauern der ^{138}Ce und der ^{139}Ce Kernisomere von 82 und 74 ns war eine Strahlpulsunterdrückung mit der kleinst möglichen Pulsfolge von 2.2 μs erforderlich.

Der Strahl hatte am Targetort in der Regel eine Intensität von einigen nA. Die Hauptintensität ließ sich am Targetort auf einen Strahlfleck von 1 bis 2 mm $\varnothing$ fokussieren.

b) Magnetfeld

Das Magnetfeld wurde durch einen Elektromagneten B-E10 der Firma Bruker erzeugt. Bei Polschuhen mit 25 mm Durchmesser und einem Polschuhabstand von ca. 14 mm herrschte am Targetort ein homogenes Magnetfeld von maximal 25 kG. Die Feldstärken wurden vor und nach der Messung mit einer Hallsonde bestimmt.

c) Detektoren und Nachfolgeelektronik

Jeder NaJ-Detektor bestand aus einem NaJ(Tl) - Szintillator von 2"x1.5" $\emptyset$, einem 15 cm langen Lichtleiter, einem Photomultiplier und einem Meßkopf.

Der lange Lichtleiter ist notwendig, um den Einfluß des magnetischen Streufeldes auf den Photomultiplier abzuschwächen. Zusätzlich wurde der Photomultiplier durch Mü-Metallhülsen abgeschirmt. Die Unterdrückung niederenergetischer γ -Strahlung erforderte es, vor den NaJ(Tl)-Kristallen dünne Cu und Pb Bleche als Absorber anzubringen. Der Meßkopf liefert 2 Signale für eine sog. "slow-fast" Koinzidenzmessung (siehe Prinzipschaltbild in Abb.16).

Das 1.Signal dient zur Energiediskriminierung. Es wird in einem langsamen Kreis verstärkt. Über einem "Single Channel Analyser" werden mit Hilfe von Schwellen Energiefenster zur Messung an ausgewählten γ -Übergängen eingestellt.

Das 2.Signal wird über einen "Fast Amplifier" verstärkt und liefert mittels eines "Fast Diskriminators" ein schnelles Zeitsignal, dessen Zeitdifferenz zu einem Triggersignal des Strahlungspulses gemessen wird. Dann werden die Zeitdifferenzen mit Hilfe eines "Time to Amplitude Converters" in proportionale Pulshöhen umgewandelt und mit einem Vielkanal Analysator aufgenommen.

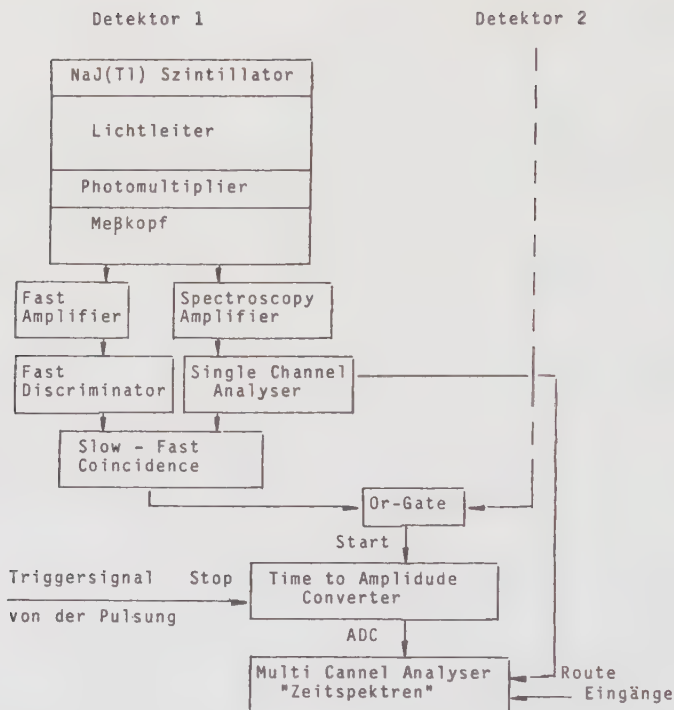


Abb.16 Vereinfachtes Prinzipschaltbild der Elektronik

Die Benutzung von NaJ(Tl)-Szintillationsdetektoren mit langen Lichtleitern bedeutet eine relativ schlechte Energieauflösung mit Halbwertsbreiten von ca. 12%. Daher diente für die genaueren Messungen der γ -Energiespektren ein Ge-Detektor, der eine bessere Energieauflösung ($<1\%$) hat. Für die Spinrotationsmessungen ist der Ge-Detektor jedoch weniger gut geeignet, da die charakteristische Zeitauflösung um einen Faktor 3 bis 4 schlechter und die Intensität kleiner ist.

Am Anfang des folgenden Kapitels werden Beispiele der Messungen von Energiespektren mit Ge-Detektor und NaJ(Tl) - Detektor gezeigt (siehe Abb.17 und 19).

d) Targetpräparation

Die Präparation der Proben erfolgte an Anlagen des Hahn-Meitner Institutes und der Freien Universität Berlin. Je nach Anforderung wurden Aufdampfanlagen, Schmelzanlagen, Glove Box, Diamantsägen und Walzen eingesetzt, um Targetschichten und Wirtsmetalle zu präparieren.

Entsprechend den Überlegungen von Kap.III wurden 0.5 mg/cm^2 metallisches ^{130}Te auf Th, Ir, Pt, Ta, Sn, Pb, Ce und $\text{Ce}_9\text{Th}_{11}$ gedampft und 0.8 mg/cm^2 metallisches ^{124}Sn auf Th. Das ^{130}Te Metall hatte einen Anreicherungsgrad von 99.3%, das ^{124}Sn Metall einen Anreicherungsgrad von 96%.

Die Wirtsmetalle (bzw. Wirtsmetall und Backing) waren in der Regel ca. 1mm dicke runde Scheibchen von 6 mm $\varnothing$.

Im folgenden werden die Reinheitsgrade, Bezugsquellen und Herstellungsverfahren der Wirtsmetalle beschrieben:

- 1) Th: Reinheit 99.9%, Fa. Ventron, Karlsruhe
Reinheit 99.99%, Fa. Research Organic/Inorganic
Chemical Corp., California
ca. 1mm starke Schichten, gesägt
- 2) Ir: Reinheit 99.9%, Fa. Goodfellow, Cambridge
0.125 mm starke Folie
- 3) Pt: Reinheit 99.99+, Fa. Ventron, Karlsruhe
0.1 mm starke Folie
- 4) Ta: Reinheit 99.9%, Fa. Haereus, Hanau
Reinheit 99.997%, Fa. Ventron, Karlsruhe
ca. 0.5 mm starke Scheibchen, gesägt
- 5) Pb: Reinheit 99.9999%, Fa. Ventron, Karlsruhe
ca. 0.5 mm starke Scheibchen, gewalzt
- 6) Sn: Reinheit 99.9999%
 1.3 mg/cm^2 wurden auf ein Ta Backing (1 mm stark)
gedampft.
- 7) Ce: Reinheit 99.99%, Fa. Universal-Matthey Products, Köln
ca. 1mm starke Scheibchen, gewalzt und gesägt
Wegen Oxidationsgefahr erfolgte die Aufbewahrung der
Cer Targets unter Hochvakuum.

Ersatzweise wurde in einer Messung eine mit ^{130}Te bedampfte dünne Ta Folie auf ein frisches Ce Scheibchen gedrückt.

- 8) $\text{Ce}_{99}\text{Th}_1$: 90 Atomprozent Ce (99.99%) und 10 Atomprozent Th (99.9% und 99.99%) wurden im Induktionsofen (1300 mbar Argondruck) bzw. im Lichtbogenofen (300 mbar Argondruck) in einem gekühlten Cu Tiegel mehrfach durchgeschmolzen.

Ein geringfügiges Verdampfen von Cer wurde beim Einwiegen berücksichtigt und die Zusammensetzung nach dem Schmelzvorgang durch nochmaliges Wiegen überprüft.

Es wurden ca. 0.5 mm starke Scheibchen gesägt. Die Aufbewahrung der Proben erfolgte ähnlich wie die der Cer Proben unter Hochvakuum.

e) Heizung und Kühlung der Targets

Zur Heizung wurden die Targets mit einem Ta Schraubdeckel fest an einen Kohletiegel gedrückt. Der Kohletiegel wurde auf einen Keramikstab geschoben, der von einem 0.3 mm dicken Ta Heizdraht mehrfach durchzogen war. Die Temperaturmessung erfolgte durch Pallaplat Thermoelemente, die in der Nähe des Targets am Tiegel befestigt waren.

Die Kühlung der Targets erfolgte mittels eines He-Verdampfer Kryostats.

Das Target wurde zusammen mit einer Ta Blende an den Kupfer Kühlfinger geschraubt. Eine dünne Indium Folie zwischen Kühlfinger und Target sorgte für einen guten Wärmekontakt. Die Kryostatfinger Temperatur konnte mit Hilfe eines Platinwiderstands auf eine relative Genauigkeit von etwa 1 K geregelt werden. Die Target Temperatur wurde in der Nähe des Targets am Kühlfinger mit einem NiCr - Konstantan Thermoelement gemessen. Das Thermoelement wurde zur genaueren Bestimmung der absoluten Temperatur bei 77.5 K (flüssiges N_2) und Zimmertemperatur geeicht.

IV.2 Ablauf der Messungen und Auswertung

Im allgemeinen wurde vor einer Spinrotationsmessung ein γ -Energiespektrum der angeregten Kernzustände mit einem Ge-Detektor aufgenommen und mit bekannten Teilen der Kernniveauchemata verglichen, um eventuellen Untergrund aus nicht erwünschten Kernreaktionen zu erkennen und die für die Messung geeigneten γ -Übergänge auszuwählen. Abb.17 zeigt das Ge- γ -Spektrum der $^{130}\text{Te}(^{13}\text{C},\text{xn})$ -Kernreaktion bei 63 MeV Einschubenergie.

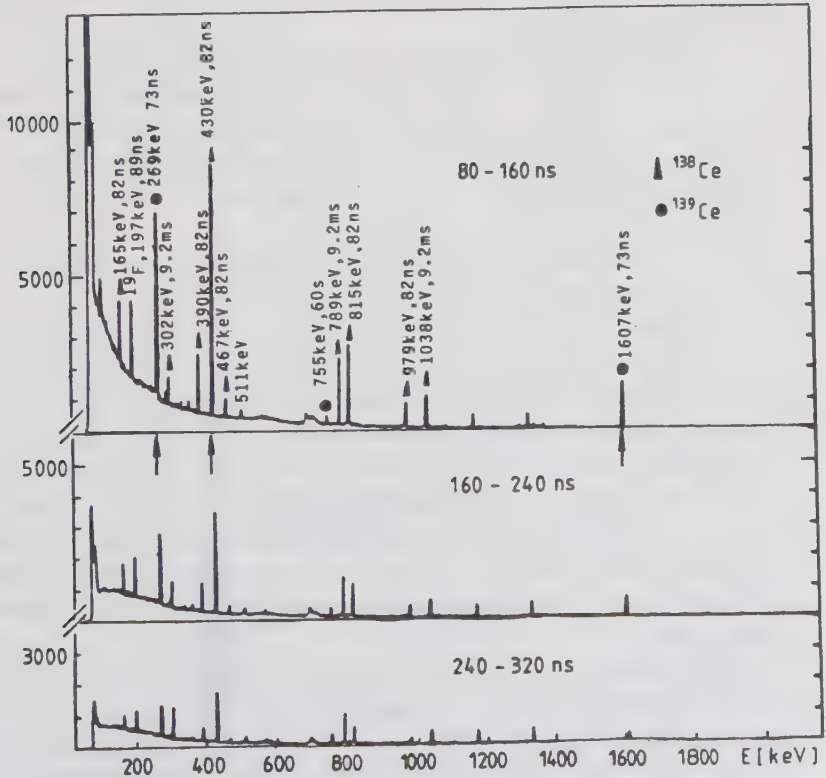


Abb.17 Ge- Spektrum der $^{130}\text{Te}(^{13}\text{C},\text{xn})$ - Kernreaktion bei 63 MeV Einschubenergie. Die Pfeile deuten auf die ausgewählten "Meßlinien".

Implantiert wurde in ein Wirtsmaterial, dessen hoher Coulomb-wall Kernreaktionen mit den Kernen des Wirtes verhindert. Die Energiespektren wurden in aufeinanderfolgenden Zeitfenstern von jeweils 80 ns aufgenommen, um die Messung der γ -Linien, die von den Isomeren der Ce Isotope ausgesendet werden, zu optimieren.

Die Energieeichung erfolgt über einen Vergleich mit bekannten Linien von Eichpräparaten.

Ein Vergleich der gemessenen Spektren mit den Kernniveau-chemata von ^{138}Ce und ^{139}Ce (siehe Abb.18) erlaubt, den größten Teil der Linien einem Zerfall der ^{138}Ce bzw. der ^{139}Ce Isomere zuzuordnen.

Abb.17 läßt erkennen, daß die γ -Linien beider Ce Isotope etwa gleich intensiv und mit günstigen Untergrundverhältnissen angeregt werden. Die gleichzeitige Messung an beiden Ce Isotopen ist optimal für die eindeutige Bestimmung der magnetischen Kernspinrelaxation (Temperatur, Target, Magnetfeld gleich).

Kriterien für die Auswahl der γ -Übergänge, an denen die Messungen erfolgen, sind:

- 1) möglichst intensitätsreiche Linien
- 2) möglichst untergrundfreie Linien
- 3) großer Anisotropiekoeffizient des γ -Übergangs

Geeignet waren der 269 keV γ -Übergang des ^{139}Ce , der 429 keV γ -Übergang des ^{138}Ce und der 1607 keV γ -Übergang des ^{139}Ce . Der hochenergetische Übergang ist sicherlich am günstigsten in Bezug auf die Untergrundfreiheit, da bei niedrigen Energien ein merklicher Compton Untergrund zu erkennen ist. Die niederenergetischen γ -Übergänge wurden wegen ihrer hohen Intensität ausgewählt.

Alle Übergänge sind E2 Übergänge, so daß ein relativ hoher Anisotropiekoeffizient zu erwarten ist.

Das entsprechende NaJ(Tl) - Energiespektrum (siehe Abb.19) zeigt dieselben Linien stark verbreitert. Die Energieschwellen wurden zur Messung etwa auf die Halbwertsbreite der Linien gesetzt.

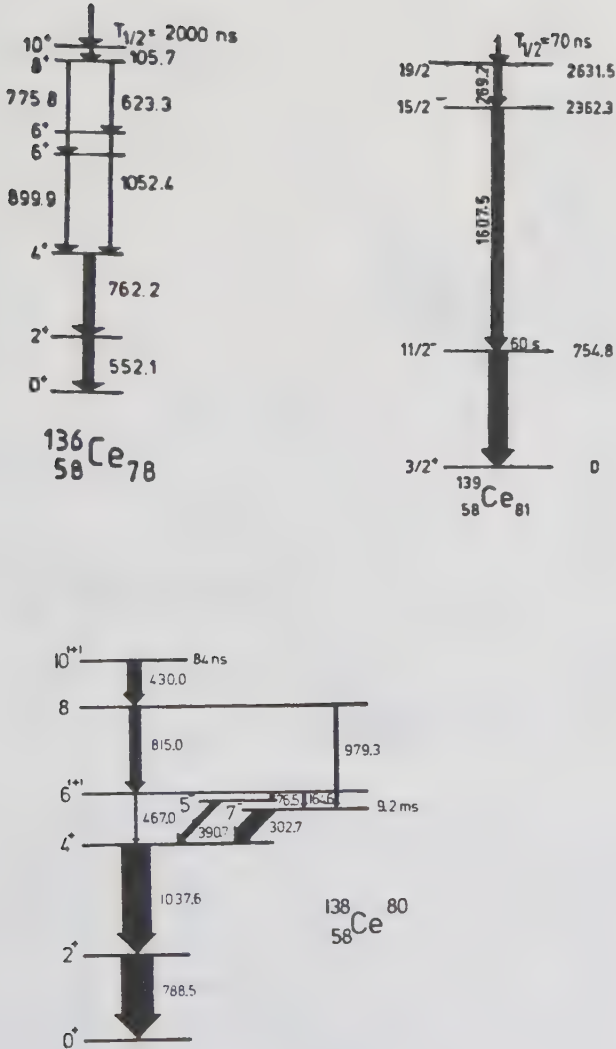


Abb.18 Vereinfachte Niveauchemata für ^{136}Ce (nach Mül 78), ^{138}Ce (nach Mül 78) und ^{139}Ce (nach Lud 76).

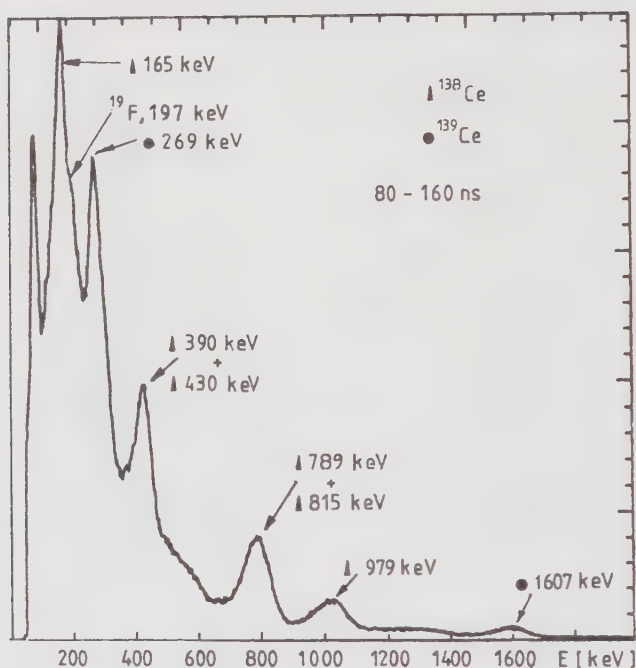


Abb.19 NaJ(Tl) - Spektrum der $^{130}\text{Te}(^{13}\text{C},\text{xn})$ -Kernreaktion bei 63 MeV Einschußenergie

Die Zeitspektren der Spinrotationsmessung werden schon während der Strahlzeit laufend mit Hilfe einer PDP11 Anlage des HMI voranalysiert. Für eine Eichung der Zeitspektren wird kurzzeitig die Strahlpulsunterdrückung ausgeschaltet. Es erscheinen im Vielkanalanalysator prompte Strahlpulse im Abstand der bekannten Zyklotronfrequenz.

Zur Analyse der Lebensdauern werden 2 Spektren addiert, die in den beiden unter 90° zueinander stehenden Detektoren gemessen wurden. Auf diese Weise verschwindet die hier störende Spinrotations Modulation. In Abb.20 sind einige Lebensdauerspektren der Messungen von ^{138}Ce und ^{139}Ce in Th aufgetragen. Nach Subtraktion eines konstanten Untergrundes

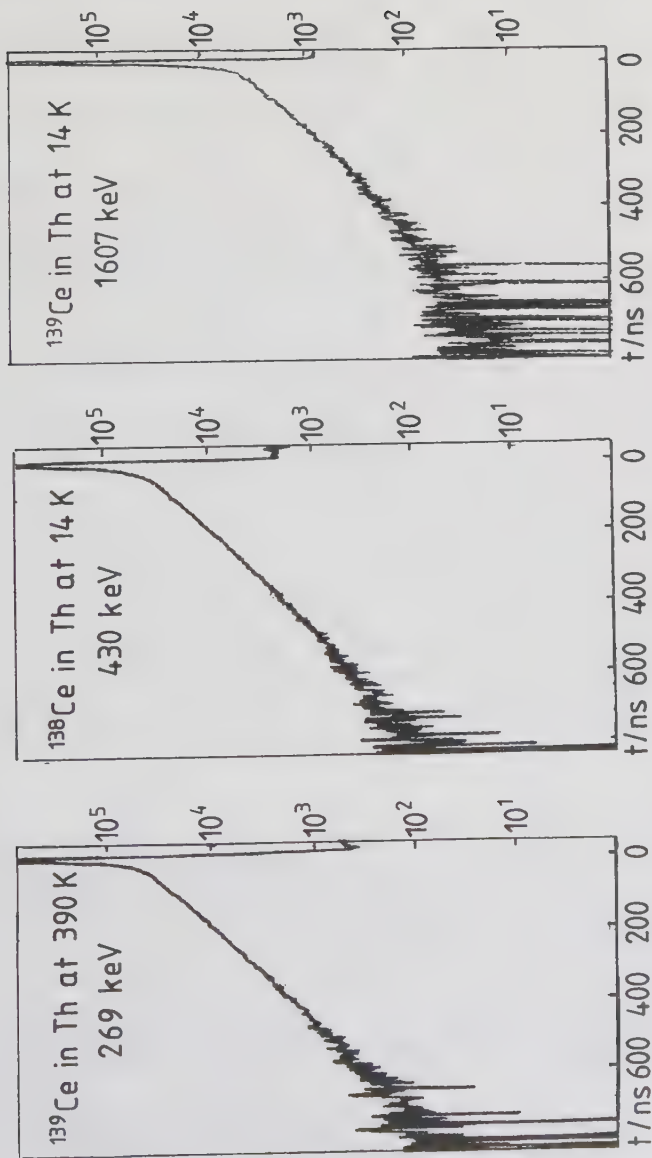


Abb.20 Gemessene γ -Intensitäten nach Subtraktion eines konstanten Untergrundes.

ergeben sich Intensitäten, die im wesentlichen einer Lebensdauer zugeordnet werden können. Eine etwas erhöhte Intensität ist bis zu 60 ns nach dem prompten Signal zu erkennen. Die Zeitspektren erscheinen gespiegelt, da der IPC mit dem weniger häufigeren γ -Signalen gestartet und mit dem Triggersignal der Pulsung gestoppt wird. Ein nicht wesentlich stärkerer Untergrund entsteht bei der Implantation in Ce, Ce.₉Th.1 und Sn infolge zusätzlicher Kernreaktionen in der Wirtsmatrix. Die prompte Zählrate steigt, aber die verzögerten Spektren bleiben sauber, so daß auch hier vorteilhafterweise NaJ-Detektoren eingesetzt werden konnten.

Eine vorläufige Analyse der Spinrotationsmodulation erfolgt etwa stündlich an der PDP. Nach Subtraktion eines konstanten Untergrundes erfolgt die Berechnung eines Differenzspektrums, wie in Gleichung II.7 beschrieben. Abb.21 zeigt ein Beispiel für ein Spinrotationsspektrum, wie es an der PDP11 ausgewertet wurde. Man erhält sofort Information über die Larmorfrequenz und kann auch näherungsweise Anisotropiekoeffizient und Relaxationszeit abschätzen. Insbesondere bei den letzten beiden Größen muß man berücksichtigen, daß die Anfangswerte bis zu 60 ns hinter dem prompten Signal (in Abb.21 etwa 30 Kanäle) noch nicht ganz richtig normiert sind.

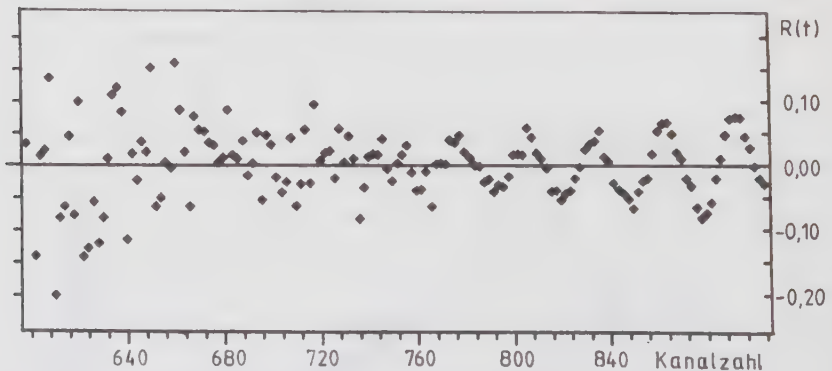


Abb.21 vorläufige Auswertung der Messung ^{139}Ce in Th bei 390 K an der PDP11 (promptes Signal bei Kanal 914)

Eine genauere Auswertung erfolgte an der IBM -Rechenanlage des HMI. Die Zeitspektren können mit folgender Gleichung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepaßt werden:

$$I(t) = U_0 + U_1 e^{-t/t_1} + U_2 e^{-t/t_2} + I_0 e^{-t/\tau} \quad (\text{IV.1})$$

$$\cdot \{ 1 + A_2 e^{-t/\tau_N} [1/4 + (3/4) B_S \cos(2(\theta - \omega_L t) + \delta)] \}$$

Die ersten 3 Terme berücksichtigen den Untergrund, der auch mit den Zeitkonstanten t_1 , t_2 abhängig sein kann.

Der 4. Term entspricht Gleichung II.6 bis auf einen Abschwächungsfaktor B_S , der die endliche Zeitauflösung, bedingt durch die Pulsbreite ΔT_0 und die Zeit pro Kanal T_K berücksichtigt (Nis 80):

$$B_{ks} = \frac{\sin(0.5 \ k \ \Delta T_0 \ \omega_L) \cdot \sin(0.5 \ k \ T_K \ \omega_L)}{(0.5 \ k \ \Delta T_0 \ \omega_L) \cdot (0.5 \ k \ T_K \ \omega_L)} \quad , \ k=2 \quad (\text{IV.2})$$

Die normierten Spektren werden mit $R(t)$ nach Gleichung II.8 angepasst.

Ähnlich wurden die Messungen der $^{124}\text{Sn}(^{16}\text{O}, 4n)^{136}\text{Ce}$ - Implantation durchgeführt und analysiert. Die Untergrundprobleme waren wegen einer relativ kleinen Hauptlebensdauerintensität etwas größer, was aber, wie am Beispiel $^{138}, ^{139}\text{Ce}$ gezeigt, analysiert und sorgfältig berücksichtigt wurde.

IV.3 Spinrotationsmessungen

Auf den nächsten Seiten werden einige der gemessenen Spinrotationskurven dargestellt. Die Messungen erfolgten in der Regel an den Kernsonden ^{138}Ce und ^{139}Ce , die gleichzeitig gemessen werden konnten. Nur für das System CeTh wurden zusätzlich Messungen mit der Kernsonde ^{136}Ce durchgeführt.

a) Ce in Pb

Abb.22 und Abb.23 zeigen Spinrotationskurven der Messungen $^{138}, ^{139}\text{Ce}$ in Pb bei 415 K und bei 90 K.

Die an den verschiedenen Kernsonden gemessenen Larmorfrequenzen verhalten sich wie die entsprechenden g_N -Faktoren, die gemessenen Relaxationsraten etwa wie die Quadrate der g_N -Faktoren, wie es für magnetische Relaxation erwartet wird (siehe Kap.II.3):

$$\frac{\tau_M^{-1}(^{138}\text{Ce})}{\tau_M^{-1}(^{139}\text{Ce})} = \frac{g_N^2(^{138}\text{Ce})}{g_N^2(^{139}\text{Ce})} = \frac{1}{5.7} \quad . \quad (\text{IV.3})$$

Bei tiefen Temperaturen wird die Larmorfrequenz größer und die Relaxation insgesamt stärker.

b) Ce_in_Sn

Abb.24 und 25 zeigen die Messungen von $^{138}, ^{139}\text{Ce}$ in Sn bei 386 K und bei 90 K.

Die Larmorfrequenzen sind gegenüber den Werten von Ce in Pb kaum verändert.

Die Messungen wurden in verschiedenen Strahlzeiten mit etwas unterschiedlichen Magnetfeldern durchgeführt. Der Maßstab ist in den graphischen Darstellungen so gewählt, daß ein direkter Augenvergleich der Frequenzen möglich ist.

Die Relaxationszeiten der Messungen an den beiden Kernsonden verhalten sich nicht mehr wie die Quadrate der g_N -Faktoren. Es muß eine zusätzliche Quadrupoldämpfung vorliegen.

c) Ce_in_Th

Abb.26 und 27 zeigen die Messungen von $^{138}, ^{139}\text{Ce}$ in Th bei 390 K und bei 90 K.

Die Larmorfrequenz bei 390 K ist deutlich kleiner (ca.10%) als die von Ce in Pb und in Sn bei den vergleichbaren Temperaturen. Die Änderung ist aber nicht so groß, wie man für den Übergang von 3-wertigen zu unmagnetischen Verhalten des Cers erwarten würde (30% bei 390 K, siehe Abb.11).

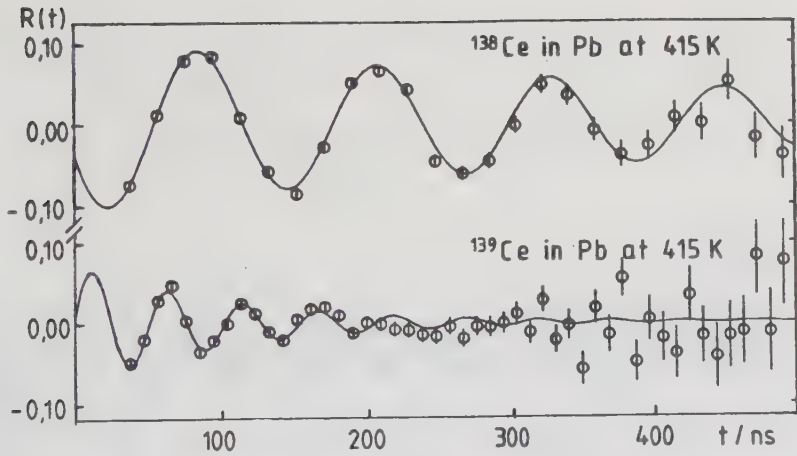


Abb.22 Spinrotationskurven der Messungen $^{138}, ^{139}\text{Ce}$ in Pb bei 415 K.

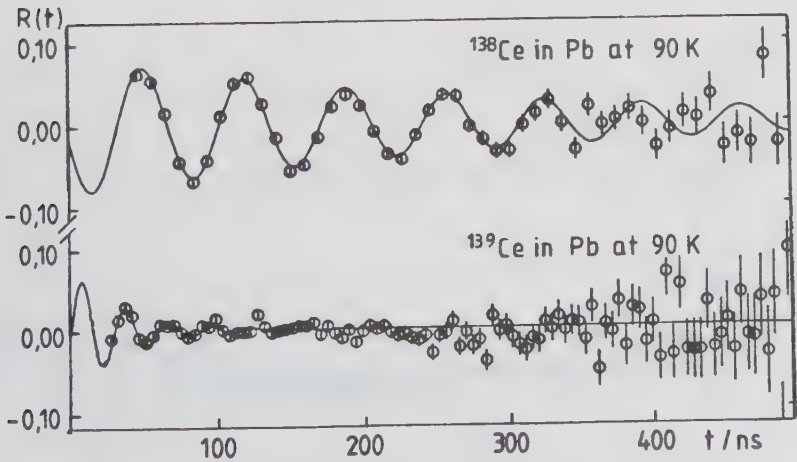


Abb.23 Spinrotationskurven der Messungen $^{138}, ^{139}\text{Ce}$ in Pb bei 90 K.

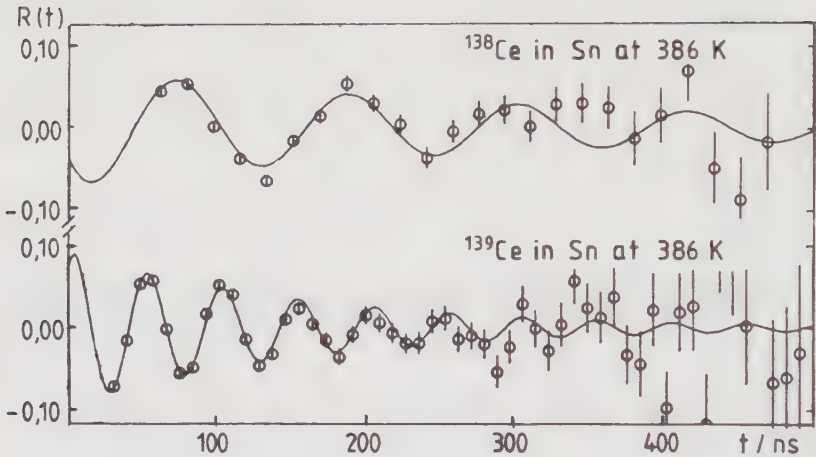


Abb.24 Spinrotationskurven der Messungen $^{138}, ^{139}\text{Ce}$ in Sn bei 386 K.

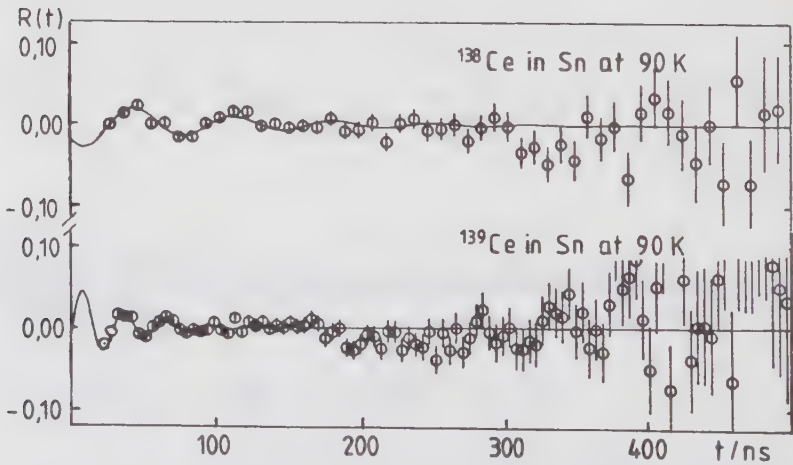


Abb.25 Spinrotationskurven der Messungen $^{138}, ^{139}\text{Ce}$ in Sn bei 90 K.

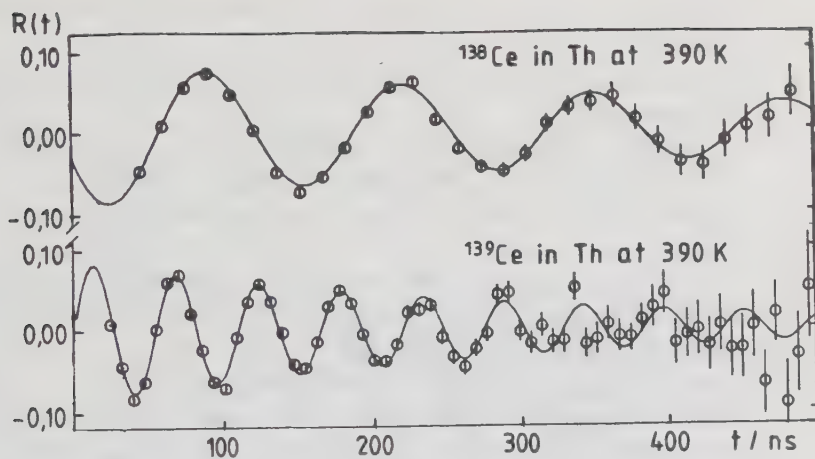


Abb.26 Spinrotationsmessung von $^{138}, ^{139}\text{Ce}$ in Th bei 390 K.

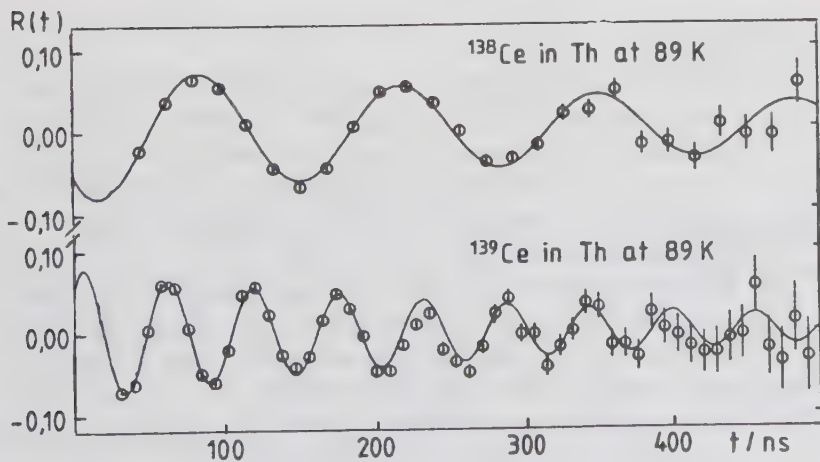


Abb.27 Spinrotationsmessung von $^{138}, ^{139}\text{Ce}$ in Th bei 89 K.

Die Relaxationszeiten deuten auf eine zusätzliche Quadrupoldämpfung hin.

Frequenzen und Relaxationszeiten zeigen keine Temperaturabhängigkeit.

In Abb. 28 ist die Messung bei der tiefsten Temperatur, 14 K, dargestellt. Auch hier ist keine Änderung zu erkennen. Die Messung erfolgte als eine der ersten bei einem etwas kleineren Magnetfeld und im Falle des ^{139}Ce an der intensitätsschwächeren γ -Linie bei 1607 keV, wodurch Frequenz und Relaxationszeit etwas weniger genau bestimmt werden konnten.

Abb. 29 zeigt die Spinrotationsmessung von ^{136}Ce in Th bei 340 K. Diese Kernsonde eignet sich wegen der langen Lebensdauer von 2 μs am besten für eine genaue Frequenzbestimmung. Größere Untergrundprobleme, die sich wahrscheinlich durch eine etwas günstigere ^{160}O -Einschubenergie beheben lassen, erlauben bei den hier durchgeführten Messungen keine genaue Bestimmung von Relaxationszeiten.

d) Ce in Pt, Ir und Ia

Abb. 30 zeigt die Messung von $^{138},^{139}\text{Ce}$ in Pt bei 377 K. Die Larmorfrequenzen sind wiederum deutlich kleiner als die für CeTh bei vergleichbarer Temperatur.

Die Frequenzänderung gegenüber CePb und CeSn beträgt nun etwa 30%. Die genaueren Analysen ergeben, daß das Cer hier unmagnetisch ist.

Bei den Relaxationszeiten ist kein magnetischer Einfluß zu erkennen. Sie sind etwa gleich groß. Eine genauere Analyse zeigt, daß die Relaxationszeit von ^{138}Ce sogar etwas kleiner ist als die von ^{139}Ce .

Ähnliche Ergebnisse für Frequenzen und Relaxationszeiten wurden auch für CeIr und CeIa gefunden.

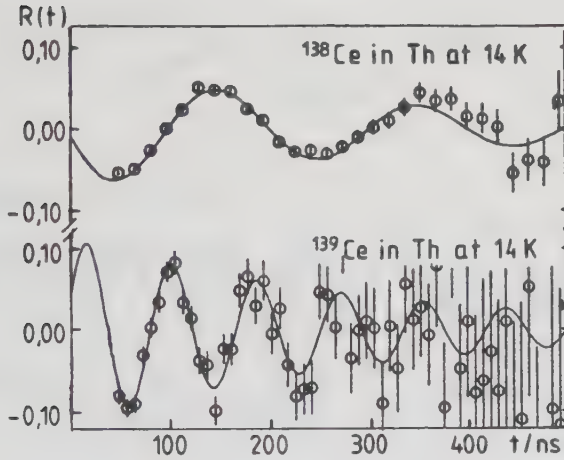


Abb.28 Spinrotationsmessung von $^{138}, ^{139}\text{Ce}$ in Th bei 14 K.

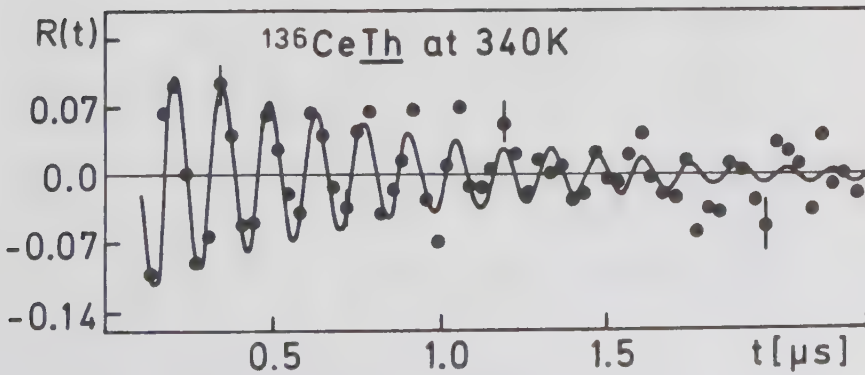


Abb.29 Spinrotationsmessung von ^{136}Ce in Th bei 340 K.

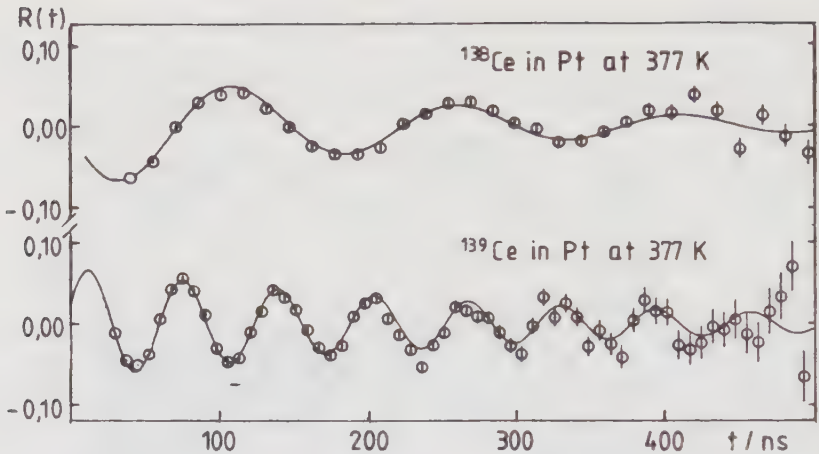


Abb.30 Spinrotationsmessung von $^{138}, ^{139}\text{Ce}$ in Pt bei 377 K.

d) Ce_in_Ce_und_in_Ce.9Th.1

Abb.31 und 32 zeigen die Messungen von Ce in Ce bei 455 K und Ce in Ce.₉Th.₁ bei 455 K.

Die Larmorfrequenzen sind geringfügig kleiner als für CePb und CeSn bei ähnlichen Temperaturen.

Die Relaxationszeiten sind lang. Insbesondere für die Messungen an ^{138}Ce sind sie sehr viel größer als die Lebensdauer des Zustandes, so daß hier nur eine untere Grenze angegeben werden kann.

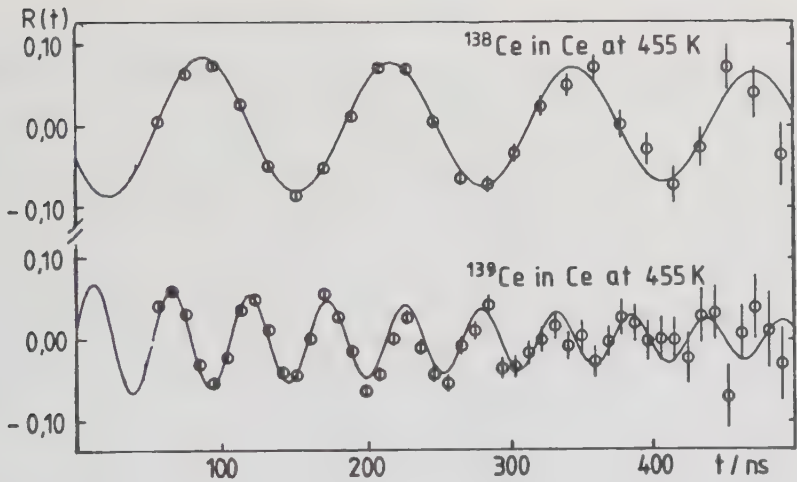


Abb.31 Spinrotationsmessungen von $^{138}, ^{139}\text{Ce}$ in Ce bei 455 K.

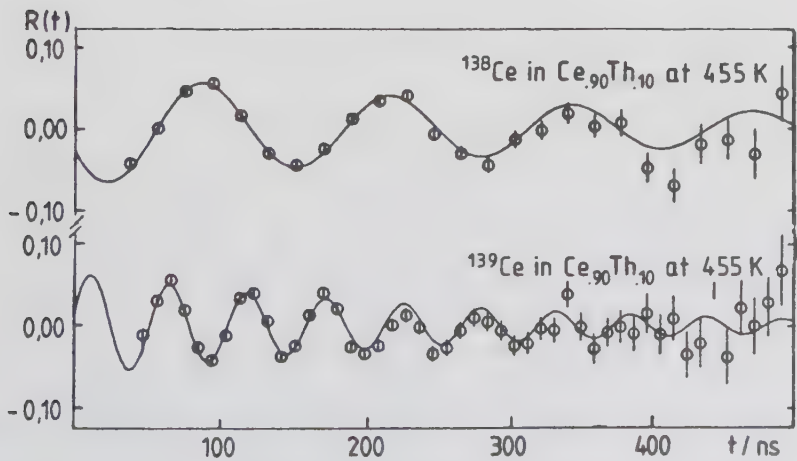


Abb.32 Spinrotationsmessungen von $^{138}, ^{139}\text{Ce}$ in $\text{Ce}_{.9}\text{Th}_{.1}$ bei 455 K.

Im folgenden werden die Bedingungen und Ergebnisse der Spinrotationsmessungen zusammengefaßt.

Wegen der Vielzahl der untersuchten Systeme und den Messungen an mehreren Isotopen werden die Daten in Tabellen wiedergegeben. Die Tabellen enthalten Matrix, Temperatur, externes Magnetfeld, γ -Übergangsenergie und Fitergebnisse der Spinrotationskurven. Das sind das Produkt $g_N \beta$, das aus der Larmorfrequenz bei bekannten äußeren Feld berechnet werden kann, die Anisotropieamplitude A_2 und die Kernspinrelaxationszeit τ_N . Aus den gemessenen Kernspinrelaxationszeiten können die Anteile der magnetischen Relaxation τ_M und der Quadrupoldämpfung τ_Q bestimmt werden.

Zuerst werden die Messungen am ^{136}Ce Isotop beschrieben, danach die umfangreicheren Messungen mit Hilfe der $^{138}, ^{139}\text{Ce}$ Isotope.

Die Messungen an ^{136}Ce in Th (siehe Tabelle 2) wurden über einen großen Temperaturbereich von 18 K bis 797 K durchgeführt. Um eine bessere Statistik zu erhalten, wurden die Spektren der Messungen an den verschiedenen γ -Übergängen von 552 keV bis 1052 keV nach Prüfung der Konsistenz der Ergebnisse addiert.

Bei der höchsten Temperatur der Messungen, bei 797 K, ist die Sn Schicht auf dem Th Target flüssig und bei einem Vakuum von 10^{-5} mbar in der Nähe des Verdampfungspunktes. Eine teilweise Verdampfung der Schicht führte zu schlechter Statistik. Das Entstehen einer Sn-Th Legierung ist unwahrscheinlich, da die Löslichkeit von Sn in Th von Raumtemperatur bis 1300°C nur etwa 0.2 Atomprozent beträgt (Shu 69).

Auch die Messungen von $^{138}, ^{139}\text{Ce}$ (siehe Tabellen 3 und 4) wurden über einen großen Temperaturbereich durchgeführt. Sie sind bei hohen Temperaturen allerdings auf maximal 450 K beschränkt, da oberhalb von 500 K bei einem Vakuum von 10^{-5} mbar die Te Targetschicht verdampft.

Tabelle 2

Auswertung der Messungen für das System ^{136}Ce (10^+ , $T_{1/2}=2\mu\text{s}$) in Th (Reinheit 99.99%)

T (K)	B _{ext} (kG)	E _γ (keV)	g _{Nβ}	A ₂ (%)	τ _N (ns)
18	19.80	552,623,762,900,1052	0.2017(20)	11.9(29)	564(130)
89	"	"	0.2052(17)	17.2(30)	493(88)
148	"	762	0.2112(15)	19.1(32)	559(93)
240	"	762,900,1052	0.2107(17)	20.1(39)	555(94)
305	"	552,623,762,900,1052	0.2091(14)	18.2(30)	518(69)
340	21.58	552,623,762	0.2111(11)	20.1(30)	675(114)
484	"	"	0.2083(21)	20.0(44)	529(137)
797	"	"	0.2021(29)	20.7(41)	608(145)

Die Messungen in Th wurden bei einer Temperatur, ca. 318 K, mehrfach wiederholt. Die erste Messung erfolgte zu Beginn Strahlzeit, die zweite am Ende der Strahlzeit, um eventuelle langzeitige Strahlenschäden zu erkennen. In der dritten Messung wurde ein Th Target mit anderer Reinheit (siehe Tabellen) getestet. Alle Messungen sind innerhalb der statistischen Fehler konsistent. Die Erhöhung des Magnetfeldes auf 24.39 kG (Verkleinerung des Polschuhabstandes und der Meßanordnung) und Wahl der intensiveren ^{139}Ce γ-Linie bei 269 keV erzielte verbesserte Meßergebnisse (siehe Fehlerangaben in den Tabellen 3 und 4).

Die Messungen am Ce im Cer Metall wurden nur in einem Temperaturbereich durchgeführt, in dem reines γ-Cer zu erwarten ist. Nach dem bekannten Phasendiagramm (siehe Abb.3) beginnt sich γ-Cer beim Kühlen ab 320 K teilweise in β-Cer (dhcp-Struktur) umzuwandeln.

Tabelle 3

Auswertung der Messungen für das System ^{138}Ce (10^+ , $T_{1/2} = 82$ ns, $E_\gamma = 429$ keV) in verschiedenen Wirtsmatrizen.

Wirt	T (K)	B _{ext} (kG)	$g_N\beta$	A ₂ (%)	τ_N (ns)	τ_M (ns)	τ_Q (ns)
Th 3N	14	16.24	0.2010(30)	10.0(4)	376(45)	4460	410
"	57	"	0.1995(44)	10.0(6)	375(161)	4676	407
Th 4N	89	24.38	0.2017(11)	12.3(6)	486(73)	3463	565
Th 3N	124	16.24	0.2005(39)	10.0(6)	358(68)	4551	388
Th 4N	201	24.38	0.2058(9)	12.7(5)	430(48)	2936	563
Th 3N	231	16.24	0.2040(37)	11.0(6)	367(62)	8801	382
"	318	"	0.2063(29)	11.9(5)	416(62)	2984	483
"	318	"	0.2055(26)	12.4(5)	432(60)	2784	511
Th 4N	319	"	0.2040(33)	12.2(7)	473(98)	2226	600
Th 3N	390	24.39	0.2074(10)	12.9(7)	475(72)	3020	563
Ce 4N	357	24.39	0.2275(20)	10.3(5)	1303(348)	1830	4523
"	455	23.82	0.2147(15)	12.8(5)	1595(585)	2751	3794
Ce, 9Th, 1	336	24.38	0.2223(30)	7.2(18)	308(70)	3621	336
"	455	23.82	0.2154(21)	10.1(8)	393(86)	2698	459
Pb 6N	87	23.82	0.417(2)	14.0(9)	230(25)	230	-
"	90	"	0.401(2)	12.5(8)	270(30)	270	-
"	158	"	0.3140(18)	12.5(6)	340(50)	340	-
"	242	"	0.2663(14)	15.5(7)	410(60)	410	-
"	400	24.39	0.2262(11)	14.5(5)	504(66)	504	-
"	415	23.82	0.2255(11)	16.2(7)	462(50)	462	-
Sn 6N	90	23.82	0.4038(118)	5.3(16)	80(30)	333	105
"	166	"	0.3049(58)	11.1(13)	120(30)	883	138
"	386	24.38	0.2320(35)	13.0(10)	240(40)	1767	277
"	442	"	0.2244(45)	15.3(13)	195(35)	2287	213
Ir 3N	380	24.39	0.1740(40)	11.0(8)	122(12)	-	122
"	417	24.38	0.1745(40)	11.0(6)	128(14)	-	128
Pt 4N+	377	24.39	0.1790(20)	10.8(4)	225(25)	-	225
Ta 3N	370	24.39	0.1800(35)	9.3(11)	280(56)	-	280

Tabelle 4 Auswertung der Messungen für die Systeme ^{139}Ce ($19/2^-$, $T_{1/2} = 74$ ns) in verschiedenen Wirtsmatrizen.

Wirt	T (K)	B _{ext} (kG)	E _γ (keV)	g _{Nβ}	A ₂ (%)	τ _N (ns)	τ _M (ns)	τ _η (ns)
Th 3N	14	16.24	1607	0.4792(72)	16.0(9)	299(42)	784	483
"	57	"	"	0.4729(109)	16.0(14)	303(66)	822	479
Th 4N	89	24.38	"	0.4835(28)	19.2(9)	318(49)	609	665
"	"	"	269	0.4791(15)	11.5(3)	327(30)	649	658
Th 3N	124	16.24	1607	0.4896(95)	16.0(12)	291(58)	800	457
Th 4N	201	24.38	"	0.4928(19)	20.1(6)	276(23)	516	592
"	"	"	269	0.4947(15)	11.8(3)	309(26)	675	569
Th 3N	231	16.24	1607	0.4874(82)	17.6(12)	349(66)	1548	450
"	318	"	"	0.4873(70)	19.0(30)	273(46)	525	568
"	318	"	"	0.4969(74)	19.8(11)	270(32)	489	601
Th 4N	319	"	"	0.4854(124)	19.5(15)	252(55)	391	706
Th 3N	390	24.39	269	0.4928(16)	12.4(3)	295(24)	531	663
Ce 4N	357	24.39	"	0.5360(40)	10.6(10)	306(75)	324	5321
"	455	23.82	"	0.5180(26)	10.4(12)	440(80)	488	4464
Ce ₉ Th ₁	336	24.38	"	0.5300(50)	4.8(8)	245(86)	642	390
"	455	23.82	"	0.5158(27)	9.3(7)	254(42)	478	541
Pb 6N	87	23.82	269	0.984(18)	8.0(20)	39(3)	39	-
"	90	"	"	0.960(14)	8.0(20)	39(3)	39	-
"	158	"	"	0.750(14)	10.0(25)	48(3)	48	-
"	242	"	"	0.632(8)	11.0(25)	85(19)	85	-
"	400	24.39	"	0.541(4)	14.5(8)	82(6)	82	-
"	415	23.82	"	0.538(7)	14.4(25)	90(13)	90	-
Sn 6N	90	23.82	"	0.945(31)	6.0(30)	40(20)	59	123
"	166	"	"	0.7142(125)	7.5(13)	80(20)	156	163
"	386	24.38	"	0.5380(32)	13.9(8)	160(20)	313	326
"	442	"	"	0.5264(33)	14.7(9)	155(20)	405	250
Ir 3N	380	24.39	"	0.4300(40)	10.0(5)	144(14)	-	144
"	417	24.38	"	0.4260(40)	10.0(6)	142(16)	-	142
"	"	"	1607	0.4295(56)	15.6(24)	156(31)	-	156
Pt 4N+	377	24.39	269	0.4232(15)	9.8(3)	287(32)	-	287
Ta 3N	370	24.39	"	0.4240(35)	8.3(6)	297(59)	-	297

IV.4 Lokale Suszeptibilität

a) Fast stabile Ce^{3+} Systeme

Abb.33 zeigt die aus den Larmorfrequenzen berechneten $g_N\beta$ -Werte von $^{138}, ^{139}\text{Ce}$ in Pb und in Sn, aufgetragen gegen $1/T$. Die Daten für Ce in Pb und Sn folgen einem Curiegesetz. Aus der Steigung der Curiegeraden ergibt sich ein Hyperfeinfeld

$$B(0) = 1.78 \text{ MG.}$$

Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit Messungen bei hohen Temperaturen in flüssigen Pb und Sn (Bar 82, Bar 80). Er ist etwas kleiner als der für das freie Cer Ion berechnete Wert (1.95 MG, siehe Kap.II.2).

Durch Extrapolation der Curie Geraden für $T \rightarrow \infty$ lassen sich die Kern q-Faktoren bestimmen. Sie sind ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden aus Hochtemperaturmessungen gewonnen Werten:

$$g_N(^{138}\text{Ce}) = -0.176,$$

$$g_N(^{139}\text{Ce}) = 0.425.$$

Für metastabile Ce^{3+} Systeme gilt das Curie Gesetz in guter Näherung. Eine Besetzung des angeregten Ce^{3+} Niveaus mit $J=7/2$ (3200 K über dem Grundzustand) führt bei hohen Temperaturen zu kleinen Änderungen, die im Rahmen der Meßgenauigkeit unserer Larmorfrequenzen bei allen Messungen bis zu 1000 K vernachlässigbar klein sind (Bar 82).

In Abb.34 ist die lokale Suszeptibilität $\beta-1$ gegen $1/T$ aufgetragen.

Gestrichelt sind die Curiegeraden eingezeichnet, wie sie für Ce in Sn und Pb gemessen wurden und eine temperaturunabhängige Gerade bei $\beta=1$, wie sie für unmagnetisches Cer erwartet wird. Es sind die Meßergebnisse ($\beta-1$) der magnetisch instabilen Systeme, die im folgenden erörtert werden, aufgetragen. Dabei wurden nur die genaueren Frequenzergebnisse der Sonden ^{136}Ce und ^{139}Ce berücksichtigt.

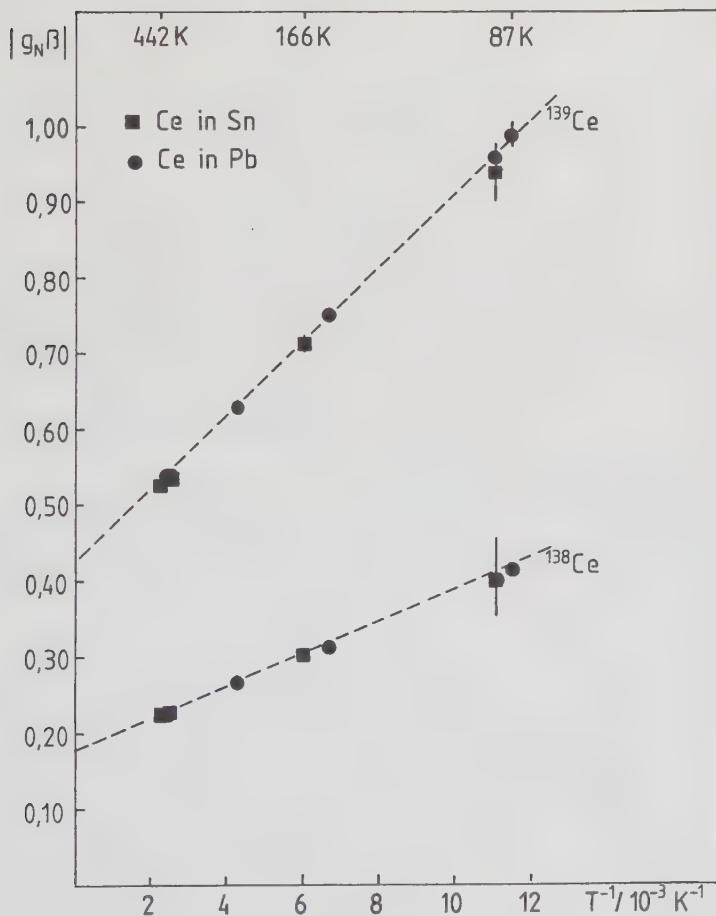


Abb.33 $|g_N \beta|$ - Werte für $^{138}, ^{139}\text{Ce}$ in Pb und Sn. Die gestrichelten Geraden entsprechen Curie Geraden mit $B(0) = 1.78 \text{ MG}$.

b) Unmagnetische Ce Systeme

Alle Messwerte von Ce in Ir, Pt und Ta liegen auf der Geraden mit $\beta=1$, bzw. die Werte $g_N \beta$ (siehe Tabellen 3 und 4) stimmen mit den Werten g_N überein, die aus der Extrapolation der Curie Geraden von Ce in Pb und Sn gewonnen wurden.

Wir haben damit zum ersten Mal Systeme gefunden - isolierte Cer Ionen in Ir, Pt und Ta - in denen sich das Cer unmagnetisch verhält.

c) Magnetische Instabilitäten im CeTh System

Mit allen drei Kernsonden - ^{136}Ce , ^{138}Ce und ^{139}Ce - fanden Messungen am System CeTh über große Temperaturbereiche statt. Die Ergebnisse χ_N der Messungen an den unterschiedlichen Sonden verhalten sich wie die entsprechenden g_N -Faktoren und zeigen konsistent die gleiche anomale Temperaturabhängigkeit.

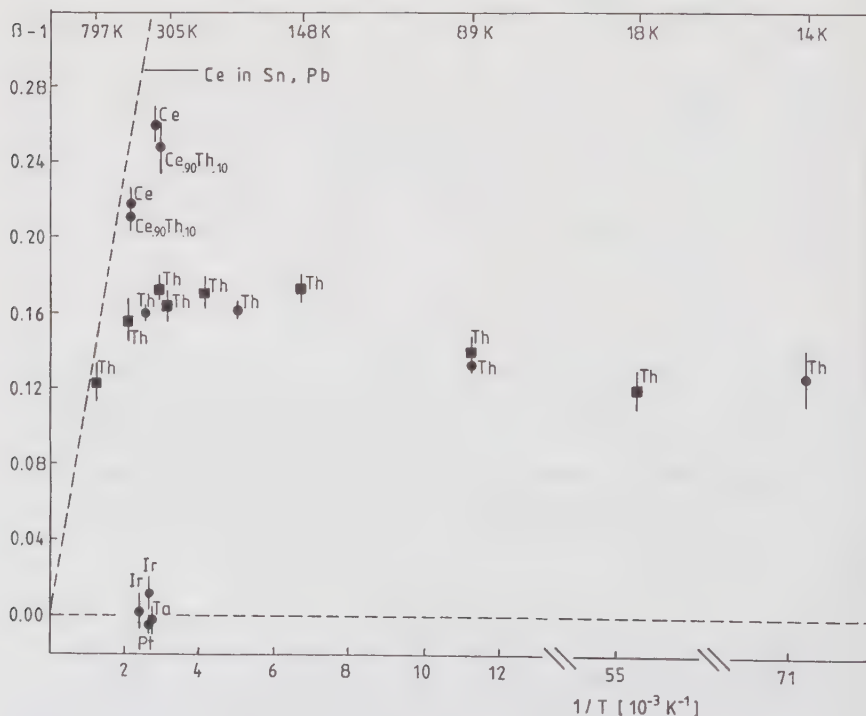


Abb.34 Lokale Suszeptibilität von Cer in Th, Ir, Pt, Ta, γ -Ce und Ce₉₀Th₁₀. Es wurden nur die genaueren Frequenz-ergebnisse der Sonden ^{136}Ce (■) und ^{139}Ce (●) benutzt.

Bei hohen Temperaturen liegen die Werte für die lokale Suszeptibilität $\beta=1$ in der Nähe der Curie Geraden für Ce in Sn und Pb, werden dann kleiner, erreichen zwischen 200 bis 300 K ein breites, seichtes Maximum und bleiben bei tiefen Temperaturen konstant, aber größer als man für unmagnetisches Cer erwarten würde (siehe Abb.34).

Damit wurde erstmalig mit einer mikroskopischen Meßmethode für isolierte Cer Ionen in einem Metall eine magnetische Instabilität gemessen.

d) Konzentrierte Cer Systeme

Die in γ -Cer und in $Ce_{0.9}Th_{0.1}$ gemessenen Frequenzen liegen etwas unterhalb der Curie Geraden, die für Ce in Sn und in Pb gemessen wurde. Dies deutet ebenfalls auf eine magnetische Instabilität hin.

e) Korrekturen

Die gemessenen Frequenzen müssen geringfügig auf die diamagnetische Shift und die Knight Shift korrigiert werden.

- 1) Eine diamagnetische Shift führt zu einer Schwächung des äußeren Feldes und ist im allgemeinen $< 1\%$. Rechnungen von Feiock und Johnson (Fei 69) ergeben für Ce^{4+} 0.79%.
- 2) Eine Knight Shift, die vorwiegend durch Polarisierung von Elektronen an der Fermikante durch das von außen angelegte Magnetfeld entsteht, kann ersatzweise aus Messungen an Hf (ähnlich Ce^{4+}) und La (ähnlich Ce^{3+}) abgeschätzt werden. NMR Messungen an einer Vielzahl von Legierungen mit diesen Ionen ergeben einen Wert um 0.6%.

Die Knight Shift hat einen ähnlich kleinen Betrag wie die diamagnetische Shift und wirkt entgegengesetzt.

Das heißt, daß die Frequenzen und g_N -Faktoren nur um relative Beträge unter 1% zu korrigieren wären, worauf hier verzichtet wurde, da die statistischen Fehler der Messungen in der gleichen Größenordnung liegen.

Damit entspricht mit einer Genauigkeit von besser als 1% die zweite gestrichelte Gerade ($\beta=1$) dem unmagnetischen Cer.

IV.5 Kernspinrelaxation und 4f-Spindynamik

Eine Messung der 4f-Spindynamik in instabilen 4f Systemen ist nur mit sehr wenigen Methoden möglich. Mit magnetischer n-Streuung gelang die Messung der Spinlinienbreite in einigen konzentrierten SE Verbindungen. In dieser Arbeit werden die ersten experimentellen Informationen über die 4f-Spindynamik von isolierten instabilen 4f Ionen in Metallen vorgestellt. Experimentell ergab sich die Schwierigkeit, den magnetischen Anteil der Kernspinrelaxationsrate zu bestimmen. Nur dieser magnetische Anteil ist nach Kap.II.3 empfindlich auf die 4f-Spinfluktuationsrate.

Bei Experimenten nach Rückstoßimplantation setzt sich die gemessene Kernspinrelaxationsrate im allgemeinen aus einer magnetischen Rate τ_M^{-1} und einer Rate τ_Q^{-1} , die die quadrupolare Dämpfung beschreibt, zusammen:

$$\tau_N^{-1} = \tau_M^{-1} + \tau_Q^{-1}. \quad (IV.4)$$

Die quadrupolare Dämpfung kann durch die Wechselwirkung des nuklearen Q-Momentes mit einer Verteilung von kleinen elektrischen Feldgradienten entstehen (siehe z.B. Daf 78). Derartige Verteilungen von Feldgradienten können in Folge der vom Rückstoßion produzierten Strahlenschäden in der Wirtsmatrix entstehen. Das heißt, auch in den in dieser Arbeit benutzten einfachen kubischen Wirten wie Th, Ta, Ce gibt es im allgemeinen eine quadrupolare Dämpfung. In sehr guter Näherung läßt sich eine derartige Dämpfung durch eine exponentielle Relaxation ersetzen. Dies wurde z.B. von Ionescu-Bujor et. al. (Ion 81) gezeigt.

Allerdings kann die Größe der quadrupolaren Dämpfung nicht vorhersagt werden, dazu sind die Mechanismen zu vielfältig (und teilweise unbekannt).

Konsequenterweise ist im allgemeinen die magnetische Kernspinfluktuationsrate nicht direkt aus den gemessenen τ_N^{-1} Werten bestimmbar.

Durch Messung an einer Sonde kann man nur eine obere Grenze für die magnetische Kernspinrelaxationsrate $\tau_M^{-1} \leq \tau_N^{-1}$ bzw. eine untere Grenze für die Elektronenspinfluktuationsrate (s. Kap. II.3) angeben. Diese Schwierigkeit konnte durch die gleichzeitige Messung der Relaxation an zwei Isotopen gelöst werden. Im Gebiet der magnetischen Kernresonanz heißt dieses Verfahren "isotopic separation".

Im folgenden werden die Daten der Messungen an ^{138}Ce und an ^{139}Ce diskutiert; die mit ^{136}Ce gemessenen Raten sind im allgemeinen ungenauer.

Ausgehend von den Gleichungen

$$\tau_N^{-1}(^{138}\text{Ce}) = \tau_M^{-1}(^{138}\text{Ce}) + \tau_Q^{-1}(^{138}\text{Ce}) \quad (\text{IV.5})$$

$$\tau_N^{-1}(^{139}\text{Ce}) = \tau_M^{-1}(^{139}\text{Ce}) + \tau_Q^{-1}(^{139}\text{Ce})$$

sind zusätzlich zu den Meßgrößen $\tau_N^{-1}(^{138}\text{Ce})$ und $\tau_N^{-1}(^{139}\text{Ce})$ noch zwei weitere Informationen notwendig, um dieses Gleichungssystem zu lösen.

Diese beiden Informationen werden aus den Verhältnissen der magnetischen und quadrupolaren Raten auf folgende Weise gewonnen:

- 1) Entsprechend den Überlegungen in Kap. II.3 ist die magnetische Kernspinrelaxationsrate τ_M^{-1} proportional zum Quadrat des Kern g-Faktors. Für die Kernisomere $^{138}, ^{139}\text{Ce}$ gilt also:

$$\frac{\tau_M^{-1}(^{139}\text{Ce})}{\tau_M^{-1}(^{138}\text{Ce})} = \frac{g_N^2(^{139}\text{Ce})}{g_N^2(^{138}\text{Ce})} = \frac{0.425^2}{0.176^2} = 5.8 \quad (\text{IV.6})$$

Bei rein magnetischer Relaxation erwarten wir für das ^{139}Ce eine um einen Faktor 5.8 größere Kernspinrelaxationsrate, bzw. eine um einen Faktor 5.8 kleinere Kernspinrelaxationszeit.

In der Tat haben wir eine Festkörpermatrix gefunden, in der der quadrupolare Anteil zu vernachlässigen ist. In

Abb.22 und 23 sind Ergebnisse für CePb dargestellt. In guter Näherung ergibt das Verhältnis der gemessenen Raten den oben angegebenen Faktor 5.8.

- 2) Das Verhältnis der τ_Q^{-1} Werte kann theoretisch nur angegeben werden, wenn die Q-Momente der Kernzustände bekannt sind.

In dieser Arbeit konnte die Dämpfung in den unmagnetischen Systemen Ce in Ta, Ir und Pt ausgenutzt werden, um das Verhältnis der τ_Q^{-1} Werte für ^{138}Ce und ^{139}Ce zu bestimmen.

Dazu vergleiche man die Raten für das System CePb (Abb.22) mit den in Abb.30 dargestellten Raten für CePt. Entsprechend unseren Messungen der lokalen Suszeptibilität von $\beta=1$ ist in den unmagnetischen Systemen die magnetische Relaxationsrate zu vernachlässigen. Die gemessenen Dämpfungen sind rein quadrupolaren Ursprungs. Konsistent in allen unmagnetischen Systemen ergibt sich:

$$\frac{\tau_Q^{-1}(^{139}\text{Ce})}{\tau_Q^{-1}(^{138}\text{Ce})} = 0.85 \pm 10\% . \quad (\text{IV.7})$$

Als Nebenresultat läßt sich daraus das Verhältnis der Quadrupolmomente von ^{139}Ce zu ^{138}Ce errechnen.

Für zwei Kernsonden im gleichen Wirtsmaterial (gleicher Feldgradient q) gilt (siehe Ion 81, Daf 78):

$$\frac{\tau_{Q1}^{-1}}{\tau_{Q2}^{-1}} = \frac{I_1 \omega_{Q1}}{I_2 \omega_{Q2}} = \frac{e q Q_1 / (2I_1 - 1)}{e q Q_2 / (2I_2 - 1)} = \frac{Q_1 / (2I_1 - 1)}{Q_2 / (2I_2 - 1)} . \quad (\text{IV.8})$$

$$\text{Daraus folgt } \frac{Q(^{139}\text{Ce}, I=19/2)}{Q(^{138}\text{Ce}, I=10)} = 0.8 . \quad (\text{IV.9})$$

Die Messung der Quadrupolwechselwirkung beider Isomere im gleichen nichtkubischen Metall (z.B. Implantation in Gd Metall) ist ein anderer möglicher Weg, um das Verhältnis der

Quadrupolraten zu bestimmen, auf den wir hier verzichten konnten.

Die Gleichungen IV.5 und die beiden Verhältnisse IV.6 und IV.7 lassen sich jetzt benutzen, um die gemessenen Relaxationsraten für Ce in Th in die magnetischen und quadrupolaren Anteile zu separieren.

Wie in Abb.26 zu erkennen, ist die τ_N^{-1} Rate für ^{139}Ce etwas größer als für ^{138}Ce in Th. Die Verhältnisse der gemessenen Raten für das System CeTh sind deutlich verschieden von denen der Systeme CePb (siehe Abb.22) und CePt (siehe Abb.30). In der Tat ergibt die genauere Analyse etwa gleich große Anteile τ_M und τ_Q für den Fall $^{139}\text{CeTh}$.

In Abb.35 sind die berechneten Werte τ_M für die Messungen Ce in Sn und Pb, in Abb.36 für Ce in Th, Ce und Ce.₉₀Th.₁₀ aufgetragen. Dabei wurden die Werte der auf die magnetische Relaxation sensitiveren Sonde ^{139}Ce (höherer g_N -Faktor) gewählt. Die entsprechenden Relaxationszeiten für ^{138}Ce ergeben sich aus dem obigen Verhältnis IV.6.

Mit Hilfe der Gleichung II.26 aus Kap.II.3 wurden τ_J^{-1} Werte errechnet, die ebenfalls in Abb.35 und Abb.36 eingezeichnet sind.

Die 4f-Spinfluktuationsraten τ_J^{-1} für Ce in Pb und Ce in Sn steigen mit der Temperatur an. Es gibt aber schon deutliche Abweichungen vom Korringa Verhalten stabiler paramagnetischer Ionen in einem Metall ($\propto T$), hier insbesondere an den etwas genaueren Daten für Ce in Pb bei ca. 400 K zu erkennen.

Eine ähnliche Abweichung für Ce in Sn konnte genauer im Hochtemperaturbereich in der flüssigen Phase gemessen werden und wurde im Rahmen einer Kondo Austauschwechselwirkung interpretiert (Bar 80, Bar 82). Die Spinfluktuationsraten sind mehr als eine Größenordnung höher als die Werte, die für das relativ stabile SE System GdSn gemessen wurden - bei 708 K ca. $0.2 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ (siehe Bar 80).

Noch höher sind die magnetischen Relaxationszeiten und τ_J^{-1} -Werte für die Systeme Ce in Th, Ce und Ce.₉₀Th.₁₀.

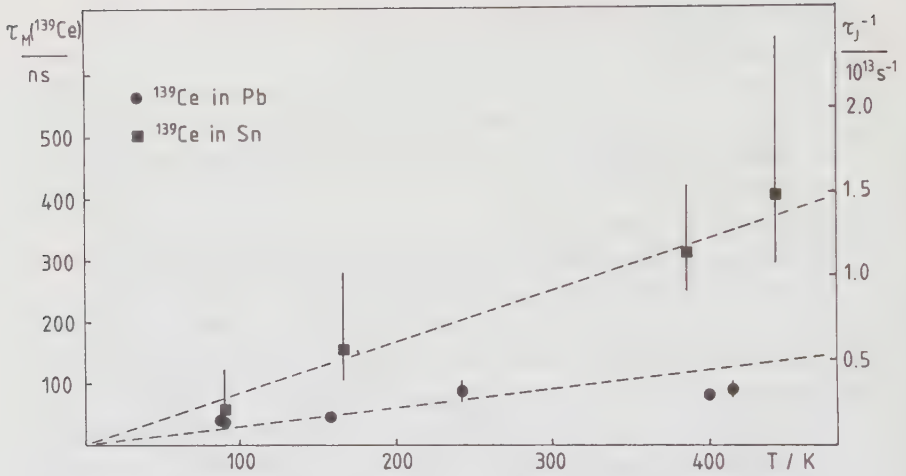


Abb.35 Magnetische Kernspinrelaxationszeiten und Elektronenspinfluktuationsraten für ^{139}Ce in Pb und Sn. Die gestrichelten Geraden deuten ein Korringa Verhalten an.

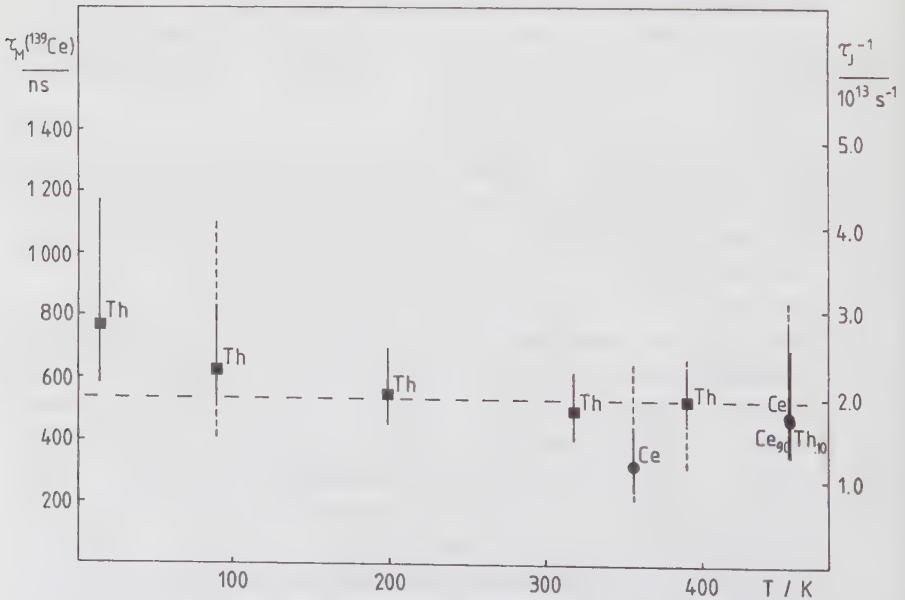


Abb.36 Magnetische Kernspinrelaxationszeiten und Elektronenspinfluktuationsraten für ^{139}Ce in Th, Ce und $\text{Ce}_{90}\text{Th}_{10}$.

Die berechneten Spinfluktuationsraten liegen für alle Systeme bei ca. $2 \cdot 10^{13} \text{s}^{-1}$. Die für das System CeIh gemessenen Werte zeigen über einen großen Temperaturbereich von 14 K bis 390 K keine Temperaturabhängigkeit.

Die Fehler einer derartigen Analyse sind teilweise recht groß. Insbesondere konnten die ungenaueren Ergebnisse der Messungen bei kleineren Magnetfeld nicht berücksichtigt werden.

Bisher sind in den Tabellen und Zeichnungen nur statistische Fehler berücksichtigt. Für den Fit der Kernspinrelaxationszeiten wurden für alle Messungen etwa gleiche Fitbereiche und eine ähnliche Untergrundsubtraktion vorgenommen, um die relative Größe der so bestimmten Relaxationszeiten optimal zu fitten.

Um den absoluten Fehler zu erkennen, erfolgte für einige der statistisch guten Messungen eine Reihe von Auswertungen in unterschiedlichen Fitbereichen und mit unterschiedlich möglichen Untergrundkorrekturen. Unter Benutzung der so gewonnenen extremen Ergebnisse und einer Variation des Quadrupolverhältnisses um $\pm 10\%$ erhalten wir absolute Fehler, die in Abb.36 gestrichelt eingezeichnet sind.

Im allgemeinen kann die untere Grenze von τ_M bzw. τ_J^{-1} relativ genau bestimmt werden (Angaben auch schon bei Benutzung einer Sonde möglich), während sich große Fehler an der oberen Grenze ergeben. Nahezu unendlich große magnetische Relaxationszeiten ergeben sich, wenn die Fehlerbereiche der gemessenen Kernspinrelaxationszeiten von ^{138}Ce und ^{139}Ce so überlappen, daß das Verhältnis der Quadrupoldämpfungsraten erreicht wird.

Die gemessenen Kernspinrelaxationszeiten für ^{138}Ce in Ce sind groß gegen die Lebensdauer des Kernzustandes, so daß experimentell nur eine untere Grenze angegeben werden kann. Die obere Grenze läßt sich aber zu den 5,8-fachen der gemessenen Werte für ^{139}Ce (reine magnetische Dämpfung) abschätzen. Damit liegt der gesamte Wertebereich für die Relaxationszeiten $^{138}\text{CeCe}$ deutlich über den Werten von $^{139}\text{CeCe}$, so daß sich hier keine allzu großen Fehler bei der

Bestimmung der magnetischen Relaxationszeiten ergeben. Abschließend läßt sich feststellen, daß die TDPAD-Methode und Rückstoßimplantation in metallische Festkörper geeignet sind, um Informationen über die 4f-Spindynamik sowohl für das isolierte instabile Ce Ion als auch für konzentrierte Ce Systeme zu liefern. Die Messung an isolierten instabilen Ce Ionen ist bisher mit keiner anderen Methode möglich, während die τ_J^{-1} -Resultate für konzentriertes Ce den Anschluß an andere Meßmethoden (n-Streuung) herstellen.

IV.6 Einfluß von Strahlenschäden

Ein Einfluß von Strahlenschäden auf die Larmorfrequenzen und damit auf die lokale Suszeptibilität konnte nicht gefunden werden. Es ist keine Änderung des Verhaltens beim Übergang flüssig - fest zu erkennen. Die Curie Geraden, die im Hochtemperaturbereich für stabile Ce Systeme in der flüssigen Phase (keine Gitterstörungen durch Strahlenschäden) gemessen wurden, setzen sich im Tieftemperaturbereich ungestört fort. Der Einfluß einer gestörten Festkörperumgebung zeigt sich in unseren Messungen in der Regel in einer zusätzlichen Dämpfung, die aber über die Methode der "isotopic separation" (siehe Kap.IV.5) von der magnetischen Kernspinrelaxationsrate getrennt werden kann und somit auch die Ergebnisse der 4f-Spindynamik unbeeinflußt läßt.

Als weiterer Einfluß von Strahlenschäden tritt im allgemeinen eine reduzierte Anisotropieamplitude auf (Rec 83).

Als Ursache der Quadrupoldämpfung wird meist eine statistische Verteilung von kleinen Feldgradienten ($\omega_Q < \omega_L$), die die Defekte in weiterer Entfernung von der Probe beschreiben, angenommen (Daf 78). Unter Annahme einer gaußförmigen Verteilung der Feldgradientenstärke ergibt eine störungstheoretische Behandlung der kombinierten Wechselwirkung eine Entkopplung für magnetische und elektrische Terme. Für $I\omega_Q < 5\omega_L$ wird der ungestörte Larmorterm durch eine gaußförmige Kurve eingehüllt.

Experimentell ist es in der Regel aber nicht möglich, zwischen einer gaußförmigen Dämpfung und einer exponentiellen Relaxation zu unterscheiden.

Ein Vergleich bei Messungen an diamagnetischen Ionen - hier tritt keine zusätzliche magnetische Dämpfung auf - zeigt, daß sich experimentelle Daten (In in Ag) mit beiden Umhüllungskurven gleich gut fitten lassen. Dabei ergibt sich eine empirische Beziehung (Ion 81): $\tau_Q^{-1} = 0.8 I_{WQ}$.

In Abb.37 sind die gemessenen Anisotropiekoeffizienten, in Abb.38 die berechneten Quadrupoldämpfungsraten aufgetragen. Trotz großer Fehler lassen sich einige Trends erkennen, die konsistent mit den bisherigen Kenntnissen über Strahlenschäden sind (siehe Rec 83, Nie 83). Danach ist die Zahl der implantierten Sondenatome mit ungestörter Umgebung umso größer, je besser die molaren Volumina von Sonde und Wirtsatom übereinstimmen und je näher am Schmelzpunkt des Wirtsgitters gemessen wird. Am Schmelzpunkt und im flüssigen Material sind keine Strahlenschäden zu beobachten. Sie heilen mit der Korrelationszeit der flüssigen Dynamik von ca. 10^{-12} s aus.

In Tabelle 5 sind molare Volumina und Schmelzpunkte der Wirtsmatrizen aufgelistet.

Die von uns gemessenen Quadrupoldämpfungen und Anisotropieamplituden sind konsistent mit diesen einfachen Vorstellungen.

Tabelle 5 Molare Volumina und Schmelzpunkte der Wirtsmetalle

Wirt	mol.Volumen/cm ³	Schmelzpunkt/°C
Ce	21.0	795
Th	19.9	1750
Pb	18.3	327
Sn	16.3	232
Ta	10.9	2996
Pt	9.1	1769
Ir	8.5	2454

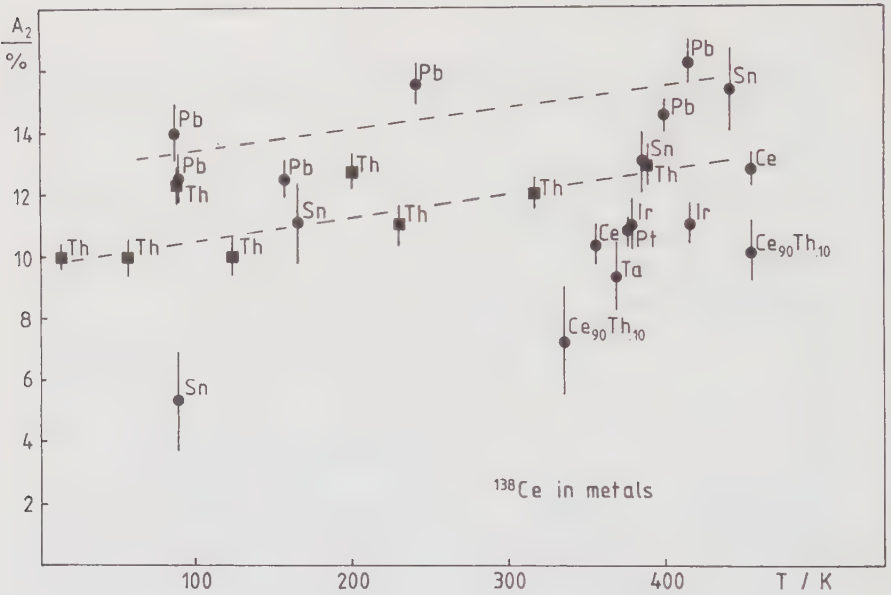


Abb. 37 Gemessene Anisotropiekoeffizienten für ^{138}Ce in Metallen. Die gestrichelten Geraden deuten die Temperaturabhängigkeit der Werte für Pb und Th an.

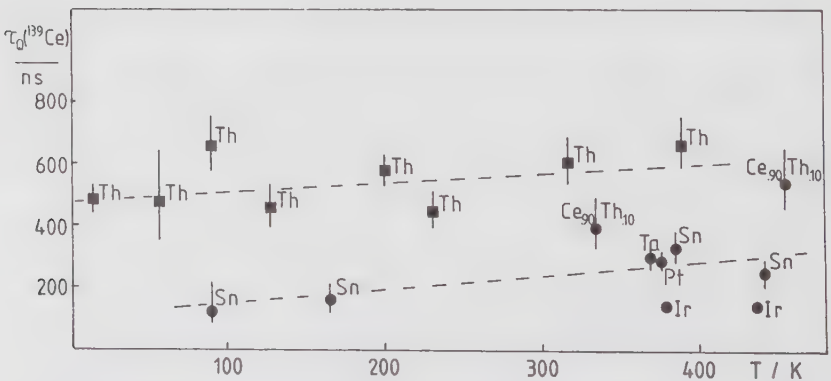


Abb. 38 Quadrupoldämpfungszeiten für ^{139}Ce in Metallen. Die gestrichelten Geraden deuten die Temperaturabhängigkeit der Werte für Th und Sn an.

Eine Betrachtung unserer Meßergebnisse bei ca. 400 K zeigt:

- a) Die größten Anisotropiekoeffizienten und eine nicht meßbare Quadrupoldämpfung ($\tau_Q \rightarrow \infty$) wurden für Ce in Pb gemessen. Dies spricht für vernachlässigbare Strahlenschäden für Ce in Pb. Die atomaren Volumina von Ce und Pb stimmen relativ gut überein. Die Messungen fanden in der Nähe des Schmelzpunktes statt.
- b) Etwas kleinere Anisotropieamplituden wurden für Ce in Sn, Ce und Th gemessen. Die berechnete Quadrupoldämpfung ist am kleinsten für Ce (siehe Tabelle 6), gefolgt von Th. Dies ist konsistent mit den höheren Schmelzpunkten. Die stärkere Quadrupoldämpfung in Sn könnte auf zusätzliche Feldgradienten der nicht kubischen (hexagonalen) Matrix des Sn zurückzuführen sein.
- c) Die kleinsten Anisotropieamplituden und größten Quadrupoldämpfungen wurden für die Matrizen Ta, Pt und Ir (hohe Schmelzpunkte, schlechte Übereinstimmung der atomaren Volumina) gemessen.
- d) Für die Legierung Ce₉₀Th₁₀ wurde ebenfalls eine relativ kleine Anisotropieamplitude, aber eine weniger starke Quadrupoldämpfung gemessen.

Eine Betrachtung aller Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt bei tiefen Temperaturen eine leichte Abnahme des Anisotropiekoeffizienten und eine leichte Zunahme der Quadrupoldämpfung, was auf wachsende Strahlenschäden bei tiefen Temperaturen hindeutet.

Diese mit großen Fehlern behafteten Daten sollten allerdings nicht überbewertet werden. Große Fehler und Schwankungen insbesondere der Anisotropieamplitude können auch als Folge unterschiedlicher Probenpräparation auftreten. Wir beobachteten z.B. eine Reduktion der Anisotropieamplitude, wenn die Targetschicht nicht plan auf der Wirtsschicht auflag oder die Wirtsschicht an der Oberfläche oxidiert war. Es ist bekannt, daß beim Fliegen durch Vakuum das Alignment der Kernsonde verringert werden kann. Eine teilweise oxidierte Schicht führt wahrscheinlich zu zusätzlichen Störungen der nächsten Umgebung. Wir bemühten uns, beide Effekte so gut wie möglich auszuschließen.

V. Ergebnisse und Diskussion =====

V.1 Überblick über die Ergebnisse, Fragestellungen

Gemessen wurde die lokale Suszeptibilität und 4f Spin Dynamik von drei Ce Sonden sowohl in stark verdünnten als auch in konzentrierten Ce Systemen. Dabei ergeben sich drastische Änderungen in den beiden wichtigsten Parametern, der lokalen Suszeptibilität und der Spindynamik als Funktion der Wirtsmatrix und der Temperatur. Bezüglich der lokalen Suszeptibilität überspannen die experimentellen Daten den gesamten Bereich zwischen magnetisch stabilen und vollkommen unmagnetischen Verhalten. Ähnlich extrem sind die Änderungen im Relaxationsverhalten: Im stabilen System CePb wurden rein magnetische Beiträge zur Relaxation gemessen, während die magnetischen Kernspinrelaxationszeiten in den unmagnetischen Systemen unmeßbar groß sind.

Um einen besseren Überblick zu erhalten, werden die Systeme entsprechend dem Grad der gemessenen Demagnetisierung eingeteilt. Eine derartige Einteilung erscheint sinnvoll, weil die gemessenen komplexen Erscheinungen eine gemeinsame wesentliche Ursache zu haben scheinen, inklusive der konzentrierten Ce Systeme. Entsprechend der kleiner werdenden lokalen Suszeptibilität werden folgende Fälle unterschieden:

a) Ce_in_Pb_und_in_Sn

Die β -Werte für diese Systeme repräsentieren das Verhalten von nahezu stabilen 3-wertigen Ce. Die 4f-Spinrelaxationsrate ist besonders für Pb relativ klein, verglichen mit Werten, die in den anderen Ce Systemen gemessen wurden, jedoch um mehr als eine Größenordnung größer verglichen mit dem Prototyp der stabilen SE Systeme, den Gd Systemen. In Abhängigkeit von der Temperatur sind kleine Abweichungen vom Korringa Verhalten stabiler SE Systeme zu erkennen.

b) Ce in γ -Ce und in Ce.₉₀Th.₁₀

Im untersuchten Temperaturbereich ist die Abweichung von der Curie Geraden für stabiles 3-wertiges Ce zwar gering, aber deutlich meßbar. Die Demagnetisierung nimmt beim Zulegieren von Th zu. Die berechneten 4f-Spinfluktuationsraten sind hoch, ca. $2 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$.

c) Ce in Th

Für isolierte Ce Ionen in Th ist eine starke Demagnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur zu beobachten. Bei tiefen Temperaturen wird eine konstante lokale Suszeptibilität gemessen, die aber deutlich höher ist, als für unmagnetisches Ce erwartet wird. Die 4f-Spinfluktuationsraten sind hoch ($2 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$) und temperaturunabhängig.

d) Ce in Ir, Pt und Ta

Isolierte Ce Ionen in Ir, Pt und Ta verhalten sich unmagnetisch. Die gemessenen Relaxationsraten sind rein quadrupolaren Ursprungs.

Die experimentellen Daten werfen folgende Fragestellungen auf:

- a) Welchen Einfluß hat eine mögliche Kristallfeldaufspaltung? Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, daß die gemessenen Reduzierungen der lokalen Suszeptibilität nicht wesentlich durch Kristallfeldaufspaltungen des magnetischen Grundzustandes des stabilen 3-wertigen Ce Ions bestimmt sind.
- b) Sind die Meßergebnisse durch eine inhomogene Mischung von Ce^{3+} und Ce^{4+} erklärbar? In eindeutiger Weise lassen die experimentellen Daten auf dynamische 4f-Instabilitäten schließen.

c) Ein Vergleich der Ergebnisse von isolierten und konzentrierten Ce Systemen ist möglich! Unsere Experimente in den konzentrierten Ce Systemen eröffnen die Möglichkeit eines Vergleichs und Anschluß der TDPAD Daten mit Ergebnissen von anderen makroskopischen und mikroskopischen Untersuchungsmethoden. Die Frage nach dem Beitrag des Einzeli-
ons relativ zu kollektiven Effekten in konzentrierten Ce Systemen ist ein zentrales Problem auf dem Gebiet des Magnetismus in Metallen.

d) Gibt es eine einheitliche Ursache für die gefundenen magnetischen Instabilitäten?

Zur Zeit herrscht große Unsicherheit bei der Interpretation der Matrix- Druck- und Temperaturabhängigkeit magnetischer Instabilitäten von Ce Ionen in metallischen Matrizen. Die Erscheinungen werden kontrovers innerhalb von ionischen Modellen (Promotional Model), Kondo Modellen und auch Bandstrukturmodellen diskutiert. Entscheidende Parameter für alle diese Modelle sind:

- 1) Lage der 4f-Zustände relativ zur Fermikante
- 2) 4f-Linienbreiten
- 3) Beitrag des Einzeli-
onen Verhaltens relativ zu kollektiven Effekten in konzentrierten Systemen.

Alle drei Parameter sind i.a. miteinander korreliert, ein Umstand, der wesentlich zu den komplexen Schwierigkeiten im Verständnis des Magnetismus beiträgt. Mitentscheidend sind Annahmen über die Stärke der 4f-Leitungselektronen-Wechselwirkung. Sie bestimmt die 4f-Linienbreite und damit den Grad der Lokalisierung. Wie in den oben aufgeführten Modellen reflektiert, reicht die Spannweite der Annahmen über die Linienbreite von lokalisierten Zuständen bis hin zur Bandstruktur (siehe Fal 81, Law 81, Map 78, Pic 81, All 82).

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die experimentellen Daten mit stark vereinfachten Modellvorstellungen verglichen werden.

V.2 Rolle der Kristallfeldaufspaltung

Unter dem Einfluß eines Kristallfeldes - verursacht durch die Nachbarionen in einer Festkörpermatrix - kann die Entartung von Niveaus aufgehoben werden. Dabei hängt die Art der Aufspaltung von der Symmetrie des Kristallgitters ab. Der 6-fach entartete $J=5/2$ - Grundzustand des Cers wird in einem Kristallfeld kubischer Symmetrie, wie sie in fast allen unserer Implantationsexperimente auftritt, in ein Γ_7 -Dublett und ein Γ_8 -Quartett aufgespalten. Im allgemeinen liegt das Γ_8 -Quartett in Ce Systemen in einem Abstand ΔE über dem Γ_7 -Dublett (siehe Map 79). Theoretische Ansätze wie z.B. das Punktladungsmodell zur Beschreibung der Kristallfeldaufspaltung hatten leider wenig Erfolg. In einigen Fällen kann ΔE aus experimentellen Messungen bestimmt werden. In Neutronenstreuexperimenten treten neben der quasielastischen Linie inelastische Linien auf, die einer Kristallfeldaufspaltung zugeordnet werden können. Auch hier existieren nur Messungen an konzentrierten Ce Legierungen. Wohldefinierte Kristallfeldaufspaltungen wurden dabei nur in den Fällen gemessen, in denen man dem Ce eine integrale oder nahezu integrale Valenz zuordnen konnte.

Unabhängig von der Frage, ob in den von uns gemessenen Systemen eine Kristallfeldaufspaltung vorliegt und wie groß sie ist, soll ihr möglicher Einfluß auf die lokale Suszeptibilität diskutiert werden. Dabei wird die (unrealistische) Annahme unendlich kleiner Linienbreiten gemacht. Für das Hyperfeinfeld des Cers gilt bei einer Γ_7 , Γ_8 -Kristallfeldaufspaltung (Whi 63, Lev 65):

$$B_{CF}(T) = B_{\text{freies Ion}} * f(\Delta E/kT) \quad \text{mit} \quad (V.1)$$

$$f(\Delta E/kT) = \frac{5+26\exp(-\Delta E/kT)+(32kT/\Delta E)(1-\exp(-\Delta E/kT))}{21+42\exp(-\Delta E/kT)} .$$

Je nach Größe der Kristallfeldaufspaltung ΔE tritt eine Reduktion der lokalen Suszeptibilität β^{-1} auf, bis bei unendlich großer Aufspaltung die Curiegerade des Dublett Grundzustandes die Suszeptibilität bestimmt.

In Abb.39 ist der Einfluß der Kristallfeldaufspaltung für positives $\Delta = \Delta E/k$ (Γ_8 über Γ_7) dargestellt. Für negatives Δ (Γ_8 ist Grundzustand) ist die Demagnetisierung schwächer. Abweichungen von dem Verhalten des freien Ions machen sich im allgemeinen bei Temperaturen bemerkbar, die vergleichbar oder kleiner als Δ sind.

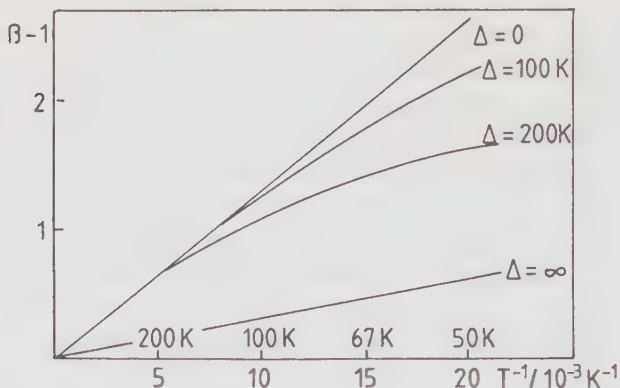


Abb.39: Einfluß der Kristallfeldaufspaltung auf die lokale Suszeptibilität von 3-wertigen Ce Ionen in kubischen Matrizen.

Üblicherweise wird eine Diskussion eines möglichen Einflusses von Kristallfeldeffekten in instabilen konzentrierten Ce Systemen vermieden, sogar im Tieftemperaturbereich (z.B. CeLa , siehe Wit 81). Der Hauptgrund für eine Vernachlässigung von Kristallfeldeffekten dürfte der Umstand sein, daß in instabilen Ce Systemen die Linienbreite etwa gleich oder gar größer als die Kristallfeldaufspaltung ΔE ist.

Für sehr große Linienbreiten ist eine etwaige Kristallfeldaufspaltung nicht mehr meßbar und ihr Einfluß auf andere Meßgrößen gering. In einem Übergangsbereich, in dem ΔE vergleichbar mit der Spinfluktuationslinienbreite ist, sind die Verhältnisse komplex und schwer interpretierbar. Abb.40 zeigt zur Verdeutlichung Neutronenstreuungsmessungen, die an den Legierungen $\text{Ce}_{0.9-x}\text{La}_x\text{Th}_{0.1}$ (Sha 81) durchgeführt wurden. Bei starker La Beimengung ($x=.4$) wird das System über Messung der Gitterparameter als 3-wertig definiert und es läßt sich eine Kristallfeldaufspaltung von $\Delta E \approx 12 \text{ meV}$ oder $\Delta \approx 140 \text{ K}$ erkennen. Bei kleinerer La Beimengung ($x=.14$) - dem System wird bei $T=35 \text{ K}$ eine Valenz zwischen 3.1 und 3.2 zugeordnet - beginnen der quasielastische Anteil der Neutronenstreuung und der inelastische Anteil infolge einer starken Linienverbreiterung ($\Gamma/2 \gg \Delta E$) zu überlappen und man kann keine Kristallfeldlinie mehr auflösen.

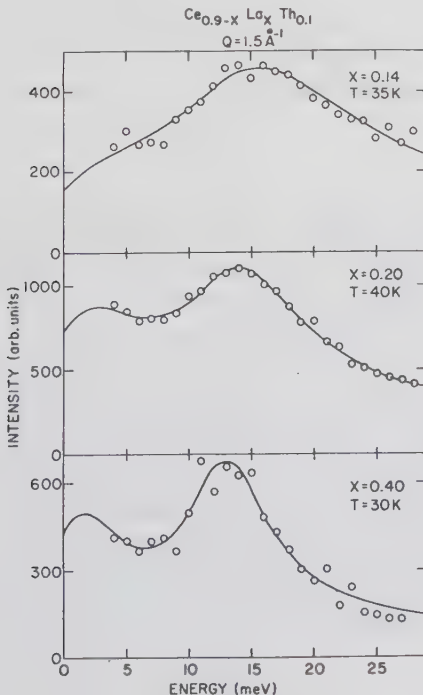


Abb.40:
Neutronenstreuungsmessungen
an $\text{Ce}_{0.9-x}\text{La}_x\text{Th}_{0.1}$
(Sha 81).

Ähnliches wird in den etwas verdünnteren Ce Legierungen $\text{Ce}_{0.1}(\text{La}_x\text{Th}_{1-x})_{0.9}$ gemessen (Hol 82). Die La reiche Legierung zeigt wohldefinierte Kristallfeldübergänge, während auf der Th reichen Seite keine Kristallfeldübergänge beobachtbar sind.

In integral valenten Verbindungen wie CeAl_2 , CeAl_3 und CeIn_3 wurden Kristallfeldaufspaltungen von ca. 10 meV ($\Delta=110\text{K}$) gemessen (siehe Sha 81).

Das Verschwinden der Kristallfeldlinien in gemischt valenten Systemen wird dadurch erklärt, daß infolge großer 4f-Spinfluktuationsraten die Lebensdauer des 4f Elektrons so kurz ist, daß das Elektron nicht lange genug in seinem Grundzustand bleibt, um das Kristallfeld zu spüren.

Im folgenden werden Argumente aufgeführt, die dafür sprechen, daß auch die in dieser Arbeit vorliegenden Meßergebnisse nicht wesentlich durch Kristallfeldaufspaltungen verursacht werden:

a) Größe von Δ

Bisher bekannte Δ Werte in SE Systemen liegen bei ca. 100K. Die in dieser Arbeit gemessenen Reduktionen von $\beta-1$ im Hochtemperaturbereich ($T>200\text{K}$) würden Δ Werte von über 1000K entsprechen.

b) Linienbreite

Die in dieser Arbeit für CeCe und CeTh berechneten 4f-Spinfluktuationsraten entsprechen Linienbreiten von etwa 100K bis 200K (Heisenbergsche Unschärferelation) und sind damit vergleichbar oder größer als Δ .

c) Einen weiteren Hinweis auf vernachlässigbare Kristallfeldaufspaltung erbringen unsere Messungen der lokalen Suszeptibilität von Ce in Pb und Sn, die bis zu Temperaturen von 80K durchgeführt wurden und innerhalb der möglichen Meßfehler keine Abweichungen von der Curie Geraden zeigen. Wenn es einen Einfluß von Kristallfeldaufspaltung gäbe, sollten sich die stark unterschiedlichen metallischen Radien und Gitterstrukturen von Pb und Sn in unterschiedlich großen Kristallfeldaufspaltungen bemerkbar machen.

- d) Auch unendlich große Kristallfeldaufspaltung führt nicht zu Demagnetisierungen, wie sie für CeTh gemessen wurden (siehe Abb.39 und Abb.34). Während die von uns gemessene lokale Suszeptibilität betragsmäßig zwischen 0.12 und 0.17 liegt und bei tiefen Temperaturen konstant ist, folgen die berechneten Kurven bei $T \rightarrow 0$ einem Curie Gesetz und sind betragsmäßig in allen Fällen höher.
- e) Das unmagnetische Verhalten von Ce in Ir, Pt und Ta kann ebenfalls durch keine noch so große Kristallfeldaufspaltung erklärt werden.

Diese Argumentation wird noch überzeugender, wenn unsere neueren Messungen an einer Vielzahl von weiteren Ce Systemen (Bar 83) und auch an Pr, Nd und Pm Systemen (siehe Dr.Arbeit L.Büermann, Büe) einbezogen werden.

Alle Argumente sprechen dafür, daß kein wesentlicher Einfluß der Kristallfeldaufspaltung auf die lokale Suszeptibilität und 4f-Spindynamik in den hier untersuchten Systemen und Temperaturbereichen vorliegt.

V.3 Dynamische Mischung

Wie die Ausführungen des letzten Abschnittes gezeigt haben, wird die Reduktion der Suszeptibilität nicht durch eine Kristallfeldaufspaltung verursacht.

Bevor wir auf eine dynamische 4f-Instabilität des Einzelions schließen können, muß die Möglichkeit einer statischen Mischung von Ce Ionen in verschiedenen wohldefinierten Valenzuständen, hier Ce^{3+} und Ce^{4+} , untersucht werden.

Man spricht von einer statischen oder inhomogenen Valenzmischung bei Verbindungen, in denen Ionen, je nach ihrer unterschiedlichen Gitterposition unterschiedliche Valenzen haben (Beispiele Sm_3S_4 , Fe_3O_4).

Dagegen liegt eine dynamisch oder homogen gemischte Valenz vor, wenn jedes einzelne Ion in einem dynamisch schnellen

Prozeß zwischen verschiedenen Valenzzuständen fluktuiert. Wir bezeichnen allgemein als dynamische Mischung den auch gerade für Ce Systeme wichtigen Fall, daß magnetisches Verhalten und/oder Valenz durch eine starke 4f-Leitungselektronen Wechselwirkung verändert wird. Diese Art der Definition schließt "bandartiges" Verhalten der 4f-Zustände als Extremfall ein.

Die Messungen der makroskopischen Suszeptibilität können nicht zwischen homogener und inhomogener Mischung unterscheiden. Die TDPAD-Methode ist eine der ganz wenigen Methoden (außer Mößbauer Effekt Messungen der Isomer Shift, die aber für Ce Systeme nicht anwendbar sind), die zwischen einer statischen und einer dynamischen Mischung unterscheiden können.

Eine statische Mischung - ein magnetisch unterschiedliches Verhalten z.B. infolge unterschiedlicher Valenz von Ionen auf unterschiedlichen Gitterplätzen - müßte sich bei der TDPAD-Messung in einer Überlagerung von zwei unterschiedlichen Frequenzen entsprechend den unterschiedlichen effektiven Hyperfeinfeldern äußern.

Die Messung einer einzigen Frequenz, die zwischen den Frequenzen der stabilen Zustände liegt, deutet auf eine dynamische Mischung hin.

Unsere Spinrotationsmessungen zeigen für alle Ce Systeme nur eine Frequenz. Es liegt damit eine dynamische Mischung vor. In etwas direkterer Weise als durch die Analyse der Kernspinrelaxationszeiten läßt sich hier schon eine Aussage über die Korrelationszeit bzw. die 4f-Spinfluktuationsrate τ_C der dynamischen Mischung machen. Die Korrelationszeit der Fluktuation muß kleiner sein als unsere experimentelle Zeitauflösung, bzw. klein sein gegen eine Periode der Spinrotation. Also gilt die Ungleichung:

$$\tau_C < 10^{-8} \text{ s.}$$

Das heißt, daß z.B. im System CeTh oder im reinen Ce die 4f-Spinfluktuationsrate größer ist als 10^8 s^{-1} . Dieses Ergebnis

ist konsistent mit der Auswertung der magnetischen Kernspinrelaxationszeiten, die 4f-Spinfluktuationsraten von etwa 10^{13} Hz ergeben.

Zur genaueren Frequenzuntersuchung wurden Fourieranalysen durchgeführt. Alle Fourieranalysen zeigen mit einer Unsicherheit von ca. 15 % nur eine Frequenz (siehe z.B. Abb.41). Die Frequenzen, die den stabilen integral valenten Zuständen Ce^{3+} und Ce^{4+} zugeordnet werden könnten, sind gestrichelt gekennzeichnet.

Die Fourieranalyse ergibt für die instabilen Systeme Ce in Ce, Ce_9Th_1 und Th bei allen Temperaturen innerhalb der Meßgenauigkeit keine Anteile von Ce Ionen mit stabilen Ce^{3+} oder Ce^{4+} Verhalten.

^{139}Ce in Th at 201K



^{139}Ce in Ce_9Th_1 at 336K

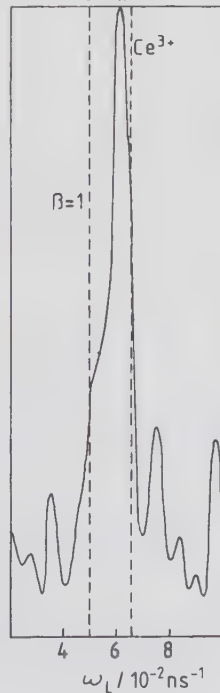


Abb.41 Fourieranalysen

Einen interessanten Sonderfall stellt die $\text{Ce}_{0.9}\text{Th}_{0.1}$ Legierung dar. In dieser statistisch geordneten Legierung müssen die Ce Ionen auf (substitutionellen) Gitterplätzen mit unterschiedlichen Umgebungen sitzen. Infolge der fcc Gitterstruktur hat jedes Ion 12 nächste Nachbarn. Das bedeutet, daß in der $\text{Ce}_{0.9}\text{Th}_{0.1}$ Legierung das implantierte Ce Ion mit einer Wahrscheinlichkeit von ca. 80% 11 nächste Ce und einen nächsten Th Nachbarn hat, mit einer Wahrscheinlichkeit von ca. 20% 10 nächste Ce und zwei nächste Th Nachbarn hat. Ausgehend von den zwei instabilen Extremfällen CeCe und CeTh muß erwartet werden, daß alle möglichen Umgebungen für Ce Ionen in einer $\text{Ce}_{0.9}\text{Th}_{0.1}$ Legierung instabiles magnetisches Verhalten bedeuten. Die interessanten Fragestellungen, die hier auftauchen, sind:

- 1) Gibt es entsprechend den unterschiedlichen Umgebungen unterschiedliche Instabilitäten, d.h. unterschiedliche Larmorfrequenzen am Ce Kernort? Diese Frage berührt in direkter Weise die Reichweite der Wechselwirkung, die Instabilitäten in konzentrierten Ce Systemen bewirken.
- 2) Wie groß wäre der Unterschied der Frequenzen zwischen den beiden oben skizzierten unterschiedlichen Umgebungen?

Im Rahmen der hier erreichten Meßgenauigkeit kann nicht entschieden werden, ob das Frequenzspektrum von $\text{Ce}_{0.9}\text{Th}_{0.1}$ (siehe Abb.41) aus 2 (oder mehr) Frequenzen instabiler Ereignisse zusammengesetzt ist. Mit großer Wahrscheinlichkeit sind die Unterschiede der Frequenzen unter den hier gewählten Meßbedingungen sehr klein, da auch der Frequenzunterschied in reinem Ce und reinen Th bei ca. 300K gering ist. Es scheint aber in zukünftigen Experimenten möglich zu sein, die Meßbedingungen durch Wahl längerlebiger Isomere und tieferer Temperaturen so zu verbessern, daß beide Fragestellungen mit weitaus höherer Genauigkeit beantwortet werden können.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß in allen magnetisch instabilen Systemen - Ce in Ce, $\text{Ce}_{0.9}\text{Th}_{0.1}$ und Th - eine dynamische Mischung vorliegt.

V.4 Vergleich isolierte und konzentrierte Ce Systeme

Die Messungen an den Ce-Th Legierungen und an reinen Ce Metall eröffnen die Möglichkeit, die Meßdaten der TDPAD-Methode in instabilen Systemen mit den Meßdaten anderer makroskopischer und mikroskopischer Methoden an den gleichen instabilen Systemen zu vergleichen.

Zuerst werden die Ergebnisse der lokalen Suszeptibilität mit Messungen der makroskopischen Suszeptibilität verglichen. Darauf folgt ein Vergleich der 4f-Spindynamik mit Meßwerten aus der magnetischen Neutronenstreuung. Dieser Anschluß an andere Meßverfahren ist besonders wichtig, da physikalische Grundlagen und Analysen von Meßprozeß und Meßgröße der 4f-Spindynamik der TDPAD-Methode von komplexerer Natur sind. Zuletzt wird über den relativen Beitrag des isolierten Einzelsystems im Verhältnis zu kollektiven Beiträgen der Ce Instabilitäten diskutiert.

a) Vergleich mit Messungen der makroskopischen Suszeptibilität

Die gemessene lokale Suszeptibilität χ_{loc} für Ce Ionen in Pb und Sn folgt ähnlich wie die makroskopische Suszeptibilität einem Curie Gesetz. Für die lokale Suszeptibilität gilt:

$$\chi_{loc} = \frac{g_J \mu_B (J+1) B(0)}{3 k_B T} = \frac{C_{loc}}{T} \quad (V.2)$$

Es wurde gemessen: $C_{loc} = 119.5K$ bzw. $B(0) = 1.78 \text{ MG}$.

Für die makroskopische Suszeptibilität von freien Ce^{3+} Ionen gilt in der Hochtemperaturnäherung:

$$\chi = \frac{N g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3 k_B T} = \frac{C}{T} \quad (V.3)$$

Für den $J=5/2$ Grundzustand ist $C = 5760 \cdot 10^{-6} \text{ emuK/qCe}$ (siehe Sha 77).

Die lokale Suszeptibilität von Ce in Sn und Pb und die makroskopische Suszeptibilität des freien Ce^{3+} Ions können so aufeinander normiert werden, daß sie in einer graphischen Darstellung durch eine Gerade repräsentiert werden (siehe Abb.42). Die Skala auf der linken Seite der Abb.42 bezeichnet die lokale Suszeptibilität, die auf der rechten Seite die makroskopische Suszeptibilität. Diese Normierung beinhaltet eine geringfügige Unsicherheit, die darin liegt, daß die für Ce in Sn und Pb gemessenen Hyperfeinfelder etwas kleiner waren, als der theoretisch für das freie Ion vorhergesagte Wert. Es stellt sich die Frage, ob sich schon in diesen Systemen eine Instabilität zeigt oder ob der theoretische Wert zu korrigieren ist. Für den hier gemachten Vergleich wurde angenommen, daß das gemessene Hyperfeinfeld dem Wert für freie Ce^{3+} Ionen entspricht.

Die Messungen der makroskopischen Suszeptibilität sind in Abb.42 durch durchgezogene Kurven gekennzeichnet.

Die Messung der makroskopischen Suszeptibilität von γ -Cer (Wei 83, Bus 70) und $Ce_{0.9}Th_{0.1}$ (Law 76) liegen etwas höher als unsere Messungen von χ_{loc} in γ -Cer und $Ce_{0.9}Th_{0.1}$.

Die Messungen von χ an 4% Ce in Th (Hub 75, Map 78) stimmen gut mit unseren Messungen der lokalen Suszeptibilität an isolierten Ce Ionen in Th überein. Die Abweichungen bei tiefen Temperaturen sind wahrscheinlich eine Folge magnetischer Verunreinigungen, die die Messungen der makroskopischen Suszeptibilität beträchtlich stören können. Auch sehr geringe magnetische Verunreinigungen der Probe führen bei tiefen Temperaturen zu einem Ansteigen der gemessenen Suszeptibilität. Es wurde an den Daten der makroskopischen Suszeptibilität schon eine Korrektur bezüglich der Einflüsse magnetischer Verunreinigungen durchgeführt. Dies erfolgt im allgemeinen durch Subtraktion von Messungen an einer Referenz Legierung, in der Ce durch La ersetzt wird - was aber wahrscheinlich Fehler beinhaltet. Unsere Messungen der lokalen Suszeptibilität sind praktisch nicht empfindlich auf magnetische Verunreinigungen in der Wirtsmatrix, da sie mikroskopisch nur sensitiv auf die nächste Umgebung der Sonde sind.

Wir können damit mit weitaus größerer Sicherheit die Suszeptibilität für $T \rightarrow 0$ messen, was wichtig für den Test von Theorien ist.

Bis auf geringfügige Abweichungen zeigt die lokale Suszeptibilität ein ähnliches Verhalten wie die makroskopische Suszeptibilität. Die Verdünnung der Ce Ionen von 4% auf ca. 1 ppm ändert das magnetische Verhalten der Ce Ionen nicht wesentlich.

Für die Systeme CePt, CeTa und CeIr gibt es keine vergleichbaren Messungen der makroskopischen Suszeptibilität.

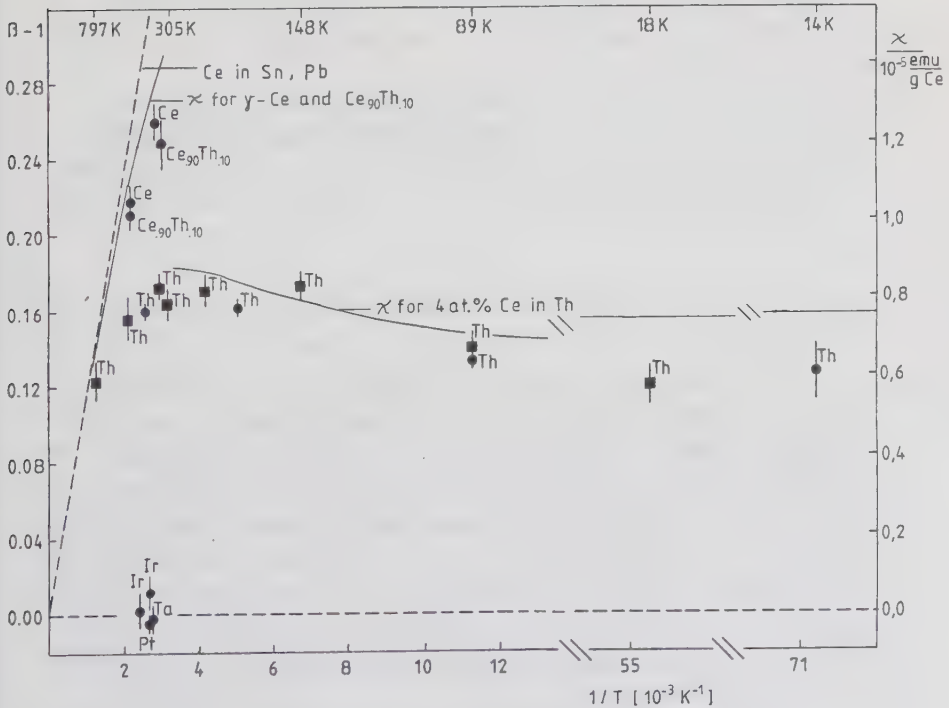


Abb.42 Vergleich der Messungen der lokalen Suszeptibilität mit Messungen der makroskopischen Suszeptibilität (durchgezogene Kurven).

Eine Messung an den konzentrierten Legierungen CePt_2 und CeIr_2 (Wei 83) zeigt für CePt_2 eine Suszeptibilität, die näherungsweise den Messungen an γ -Cer entspricht und für CeIr_2 eine starke Demagnetisierung, wobei die Suszeptibilität aber deutlich über dem unmagnetischen Wert liegt. Es wurde bisher keine konzentrierte Ce Legierung gefunden, in der das Ce Ion gänzlich unmagnetisch ist (Wei 83).

b) Vergleich mit Neutronenstreuexperimenten

Neutronenstreuexperimente liefern mikroskopische Aussagen über das magnetische Verhalten von SE Ionen.

Die magnetische Streuung von Neutronen tritt infolge einer Wechselwirkung des Neutronenspins mit der Magnetisierung der 4f Elektronenhülle auf.

Der energieabhängige Neutronenwirkungsquerschnitt erlaubt die Dynamik des fluktuierenden 4f Moments (und auch Kristallfeldaufspaltungen, siehe Kap.V.2) zu bestimmen. Es gilt (siehe z.B. Loe 79, Rai 79, Gri 80):

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \propto |f(Q)|^2 (n(\omega)+1) \text{Im } \chi''(Q,\omega). \quad (\text{V.4})$$

Dabei ist $\hbar\omega$ der Energieübertrag vom Neutron auf die Probe, $n(\omega)=1/(\exp(\hbar\omega/k_B T)-1)$ ist der Bose-Einstein Faktor. Der Neutronenformfaktor $f(Q)$ gibt Auskunft über die räumliche Magnetisierungsverteilung. Q ist der Impulsübertrag vom Neutron auf die Probe. Kleine Q -Werte entsprechen großen Stoßabständen. Je größer der Formfaktor bei kleinen Q -Werten ist, desto ausgedehnter ist der Radius der Elektronenschale, die für den Magnetismus verantwortlich ist.

Im $\chi''(Q,\omega)$ ist der imaginäre Anteil der dynamischen Suszeptibilität. Es gilt (Loe 79):

$$\text{Im } \chi''(Q,\omega) = \text{Re } \chi(Q,0) \frac{1}{\pi} \frac{\hbar\omega (\Gamma/2)}{(\hbar\omega)^2 + (\Gamma/2)^2}. \quad (\text{V.5})$$

Dabei entspricht $\Gamma/2$ einer quasielastischen Linienbreite, der halben Breite bei halber Höhe einer Lorenzfunktion und kann aus Messungen, wie in Abb.40 dargestellt, gewonnen werden. $\Gamma/2$ wird der Spinfluktuationsenergie des 4f Systems zugeordnet.

Die Messungen der dynamischen Suszeptibilität ergeben für γ -Ce bei 300K eine quasielastische Linienbreite von ca. 8 meV (Rai 79) bzw. ca. 100K.

Der gemessene Formfaktor von γ -Ce bei 300K stimmt mit dem Wert überein, der für Ce^{3+} berechnet wird (Sta 78). Die Formfaktoren bzw. deren Analyse sind aber zu ungenau, um kleine Instabilitäten feststellen zu können.

Die Linienbreiten können in Spinfluktuationsraten umgerechnet werden:

$$\tau_J^{-1} = (\Gamma/2)/\hbar.$$

Es resultiert eine Spinfluktuationsrate von $1,2 \cdot 10^{13} s^{-1}$ für γ -Ce. Dieser Wert stimmt gut mit den von uns für dies System bestimmten Wert von 1 bis $2 \cdot 10^{13} s^{-1}$ überein.

c) Vergleich isolierte - kollektive Beiträge

Der bisherige Vergleich ergibt gute Übereinstimmung der Ergebnisse der TDPAD - Methode mit Ergebnissen anderer Methoden. Eine wesentliche Stärke der TDPAD Methode ist, daß das magnetische Verhalten von wirklich isolierten und konzentrierten Systemen mit gleich guter Genauigkeit durchgeführt werden kann. Es wurden so zwei neue experimentelle Informationen gewonnen:

- 1) die erste Messung des magnetischen Verhaltens eines instabilen Einzelions in $CeTh$.
- 2) die erste Information über die 4f Spindynamik des instabilen Einzelions.

Die Ergebnisse können mit denen konzentrierter Ce Systeme verglichen werden.

Die folgenden Argumente sprechen dafür, daß 4f Instabilitäten des Einzelions auch für instabiles Verhalten in konzentrierten Systemen entscheidend sind:

- 1) Der Temperaturverlauf der Suszeptibilität im System CeTh ist ähnlich wie in vielen konzentrierten Ce Systemen, z.B. für 4% Ce in Th, für $\text{Ce}_{1-x}\text{Th}_x$ Legierungen und für CeSn_3 (siehe z.B. Map 78).
- 2) Die 4f Spinfluktuationsrate für das instabile Einzelion Ce in Th ist nahezu gleich groß wie in dem konzentrierten System CeCe .
Der Vergleich der Raten ist am zuverlässigsten im Hochtemperaturbereich ($>300\text{K}$), in dem Analysefehler der 4f-Spindynamik klein sind.
- 3) Die Instabilitäten für isolierte Ce Ionen in Th, für Ce Metall und für $\text{Ce}_{1-x}\text{Th}_x$ Legierungen erscheinen bei fast gleichen Gitterparametern.
Die Gitterparameter ändern sich beim Übergang zwischen γ - und α -Phase der konzentrierten Systeme Ce Metall von $5.15\text{\AA}$ auf $4.85\text{\AA}$ und für $\text{Ce}_{.74}\text{Th}_{.26}$ von $5.08\text{\AA}$ auf $4.85\text{\AA}$.
Für reines Th Metall führt die thermische Ausdehnung zu Werten von $5.11\text{\AA}$ bei 800K bis $5.06\text{\AA}$ bei 20K .
- 4) Eine Fortsetzung unserer Messungen von isolierten Ce Ionen in weiteren Metallen zeigt, daß instabiles Verhalten in Abhängigkeit vom inversen metallischen Radius der Wirte gerade in einem Bereich auftritt, in dem auch konzentrierte Ce Systeme Instabilitäten zeigen (siehe Bar 83).
- 5) Ein Vergleich der gemessenen lokalen Suszeptibilitäten von Ce in γ -Cer, $\text{Ce}_{.9}\text{Th}_{.1}$ und Th bei Zimmertemperatur zeigt, daß mit wachsender Th Beimengung die lokale Suszeptibilität abnimmt, also die magnetische Instabilität zunimmt. Das stützt die Annahme, daß die beobachtete Demagnetisierung eine Eigenschaft des isolierten Ce Ions ist und nicht eine Folge kollektiver Effekte, die z.B. durch Überlapp der 4f-Wellenfunktionen in einer konzentrierten Ce Umgebung entstehen könnten.

Alle diese Ähnlichkeiten und Argumente unterstützen stark die Aussage, daß magnetische und Valenzinstabilitäten in konzentrierten Ce Systemen ganz entscheidend von der 4f Instabilität des Einzelions abhängen.

Diese Aussage ist für das Verständnis von Instabilitäten in konzentrierten Systemen von weitreichender Bedeutung. Sie ist wichtig für Entwicklungen von Modellvorstellungen, die große Schwierigkeiten bei der Beschreibung von konzentrierten Systemen haben und im allgemeinen nur das Verhalten isolierter Ce Ionen grob näherungsweise lösen können (siehe Abschnitt V.5).

V.5 Deutung im Rahmen von Modellen über Valenzfluktuationen

a) Grundzüge der Modelle

Die theoretische Beschreibung eines magnetischen SE Ions in einer metallischen Umgebung erfolgt häufig unter Benutzung eines Hamiltonians, wie er ähnlich von Anderson (And 61) zur Beschreibung von magnetischen 3d-Ionen in Metallen verwendet wurde.

Hier wird der Ansatz von Robinson (Rob 79) der Beschreibung von 4f-Ionen in metallischer Umgebung wiedergegeben. Etwaige Kristallfelddaufspaltungen werden dabei vernachlässigt:

$$H = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} + \Delta \sum_{iM} b_{iM}^{\dagger} b_{iM} + G \sum_{i\sigma M} b_{iM}^{\dagger} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} b_{iM} \quad (V.6)$$

$$+ U \sum_{iMM'} b_{iM}^{\dagger} b_{iM'}^{\dagger} b_{iM} b_{iM'} + \sum_{kiM\sigma} (V_{kiM\sigma} c_{k\sigma}^{\dagger} b_{iM} + V_{kiM\sigma}^* b_{iM}^{\dagger} c_{k\sigma})$$

Der 1.Term beschreibt die Energie der Leitungselektronen. Der Operator $c_{k\sigma}$ vernichtet, der Operator $c_{k\sigma}^{\dagger}$ erzeugt ein Elektron in einem Bandzustand mit Wellenvektor k und Spin σ .

Der 2.Term beschreibt die Energie der f-Elektronen. Der Operator b_{iM} vernichtet ein Elektron in der f-Schale mit der Energie Δ und Quantenzahlen M und J .

Der 3.Term beinhaltet die Coulombwechselwirkung G zwischen einem Bandlektron in einem Wannier-Zustand und einem f-Elektron, lokalisiert am gleichen Platz i .

Der 4.Term beschreibt die Coulombabstoßung zwischen zwei f-Elektronen am gleichen Platz.

Der letzte Term beinhaltet die Hybridisierung, die Übergänge eines f-Elektrons in einen Bandzustand und umgekehrt, ermöglicht.

Der Anderson Hamiltonian in allgemeiner Form ist nicht lösbar. Einfacher werden theoretische Ansätze für den Anderson Hamiltonian, der ein einzelnes magnetisches Ion im Metall beschreibt, da hier die Summe über alle 4f-Plätze i wegfällt und vor allem $V_{kiM\sigma}$ unabhängig von i ist.

Die Übertragung der Modellergebnisse für das Einzelion auf konzentrierte Systeme scheint teilweise dadurch gerechtfertigt, daß verdünnte valenzfluktuierende Systeme gefunden wurden (siehe Abschnitt 1), die ähnliche Eigenschaften zeigten wie valenzfluktuierende konzentrierte Systeme. Insbesondere unsere Messungen an extrem verdünnten Ce Systemen sind ein guter Test für die Richtigkeit dieser Rechnungen.

Der wesentliche Nachteil auch der Einteilchen Näherungen, wie sie mit einem Hamiltonian der obigen Form durchgeführt werden können, ist die Schwierigkeit, intraatomare Spin-Bahn- und Kristallfeldaufspaltungen einzubeziehen, die besonders das magnetische Verhalten stark beeinflussen können.

Dies wird bei einer Betrachtung des 2.Terms des Anderson Hamiltonians deutlich. Wenn ein Elektron von einem Ion aus einem Grundzustand $4f^n$ ins Band transferriert wird, bleibt ein Loch in einer $4f^{n-1}$ -Konfiguration zurück, die im allgemeinen eine intraatomare Struktur und verschiedene Kristallfeld Niveaus aufweist. Daraus resultieren verschiedene Niveaus Δ , die zusätzlich durch Hybridisierung virtuell verbreitert sind. Für den Sonderfall des Cers ist die Situation einfacher, da die Lochkonfiguration $4f^0$ keine Struktur hat.

In Betracht einer derartigen Situation ist es vielleicht sinnvoller, den Hamiltonian in Termen auszudrücken, die direkt Übergänge zwischen den verschiedenen atomaren Niveaus bewirken, d.h. die intraatomaren Korrelationen von Beginn an einzubauen.

Eine derartige Behandlung gemischt valenter Systeme wurde zuerst von Hirst vorgeschlagen (siehe Hir 70, Hir 75). Der Ausgangspunkt dieser "configurational based" Näherung sind definierte (scharfe) ionische Grundzustände. Der Hamiltonian der Ionen in metallischer Umgebung lautet:

$$H = H_{ion} + H_{band} + H_{df} + H_{ff}. \quad (V.7)$$

Dabei ist H_{ion} der lokale ionische Hamiltonian, H_{band} die ungestörte Energie des d- oder s-Leitungsbandes, H_{df} die Hybridisierung, die f-Zustände mit dem Band mischt und H_{ff}

eine Energie, die den Überlapp der Wellenfunktionen von f-Elektronen auf verschiedenen Plätzen beschreibt.

Der letzte Term wird für f-Elektronen im Gebiet der Seltenen Erden wegen der kleinen Ausdehnung der 4f-Schale im Ionenrumpf oft als vernachlässigbar klein angenommen. Im Gegensatz dazu glauben manche Autoren (z.B. Pic 81), daß auch für konzentrierte 4f-Systeme, z.B. im α -Cer, der ff-Überlapp innerhalb von Bandmodellen entscheidend wird.

Für den Erwartungswert des ionischen Hamiltonians gilt:

$$E_{nf} = - E_0 n_f + 0.5 U n_f(n_f-1) + E_{SO}(n_f) + E_{CF}(n_f) \quad (V.8)$$

Dabei ist n_f die Zahl der lokalisierten f-Elektronen an einem Ion, E_0 die Bindungsenergie eines f-Orbitals im atomaren Potential, U die Coulombabstoßung zwischen zwei lokalisierten f-Elektronen, E_{SO} die Spin-Bahn- und E_{CF} die Kristallfeldenergie.

Im allgemeinen gibt es einen Wert von n_f , der die Energie minimiert. Damit hat das Ion eine wohldefinierte Valenz, d.h. eine integrale Besetzung der f-Schale. Es gibt in diesem Modell zwei unterschiedliche Anregungsenergien E_x und E_x' . E_x ist die Energie, die nötig ist, um ein Elektron ins Band bei der Fermienergie $\xi(n)$ abzugeben ($f^n \rightarrow f^{n-1} + e$), während E_x' die Energie ist, die nötig ist, um ein Elektron aus dem Band in die f-Schale zu streuen ($f^n + e \rightarrow f^{n+1}$). Bei Vernachlässigung von Spin-Bahn und Kristallfelddaufspaltungen gilt näherungsweise:

$$\begin{aligned} E_x &= E_{n-1} + \xi(n) - E_n \approx \xi(n) + E_0 - (n-1) U \\ E_x' &= E_{n+1} - E_n - \xi(n) \approx -E_0 + n U - \xi(n) \end{aligned} \quad (V.9)$$

In dem Fall, in dem die Anregungsenergie klein ist, hat man das Gebiet des "Configuration Crossover" (C.C.), in dem der Hybridisierungsterm H_{df} Fluktuationen zwischen den f^n und

f^{n-1} -Konfigurationen verursacht und damit die Zustände verbreitert, gekennzeichnet durch eine Energiebreite Γ . Abb.43 zeigt eine schematische Darstellung des C.C. Modells. Die Elektronen sind lokalisiert in den Gebieten, die mit f^n markiert sind.

In den Bereichen, die durch C.C. gekennzeichnet sind, tritt gemischte Valenz auf.

Für große Werte von Γ/U erreicht man ein Gebiet, in dem die Elektronen Bandcharakter besitzen und frei beweglich sind (ITINERACY). Die Niveaus sind besonders dann komplett ausgeschmiert, wenn H_{df} oder H_{ff} groß relativ zu E_0 und U sind. In diesem Fall ist die Beschreibung durch ein Bandmodell sinnvoller.

Bei nicht ganz so großen Werten von Γ/U und Werten von E_0/U , die stabile ionische Zustände beschreiben, liegt ein Bereich, der mit S.F. gekennzeichnet ist, in dem Spinfluktuationen vorherrschen. Dieser Bereich wird durch Kondo Modelle beschrieben. Zur Beschreibung unserer Daten der lokalen Suszeptibilität von Ce Ionen ziehen wir zunächst das einfachste Modell heran, das auf dem Bild wohldefinierter ionischer Konfigurationen basiert.

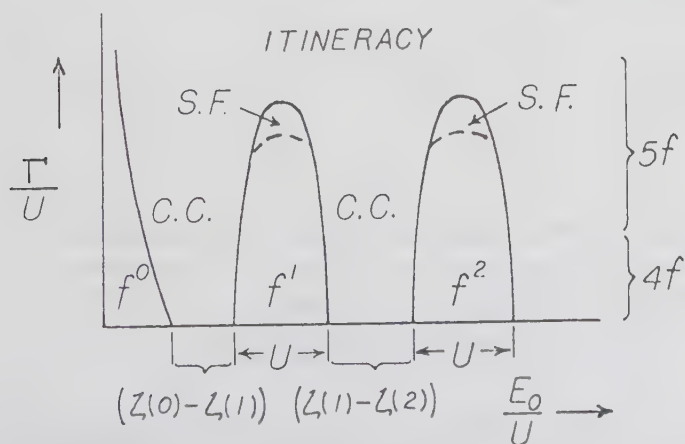


Abb.43 Schematische Darstellung des "Configuration based" Modells nach Hirst (siehe Text).

Es ist ein halbphänomenologisches Modell, das von Sales und Wohlleben (Sal 75) erfolgreich zur Beschreibung magnetischer Suszeptibilitäten und der "Isomer Shift" in gemischt valenten Systemen angewendet wurde. Die Autoren bezeichnen dieses Modell als ICF (interconfiguration fluctuation) Modell (siehe b).

Anschließend werden kurz die störungstheoretische Behandlung des Anderson Hamiltonians für Einzelionen von Ramakrishnan (c) und Lösungen des Kondomodells (d) diskutiert. Dann folgt ein etwas ausführlicherer Vergleich unserer Meßergebnisse mit neuesten Bethe-Ansatz Rechnungen von Schlottmann (e).

b) Interkonfigurations_Fluktuations_Modell_(ICF)

Sales und Wohlleben (Sal 75) beschreiben valenzfluktuierende SE Systeme im Rahmen eines ionischen 2 Zustands Systems. Die ionischen Zustände $4f^n$ und $4f^{n-1}$ sind infolge von Hybridisierung mit Leitungselektronen verbreitert und können thermisch besetzt werden.

Für die Besetzungswahrscheinlichkeiten $p(T)$ des ionischen 2 Zustands Systems gilt:

$$\frac{p_n(T)}{p_{n-1}(T)} = \frac{(2J_n + 1) \exp(-E_x/k_B T)}{2 J_{n-1} + 1} \quad (V.10)$$

$$\text{mit } p_n + p_{n-1} = 1.$$

Dabei ist die Anregungsenergie $E_x = E_n - E_{n-1}$ ($\xi(n)=0$). Die Energielinienbreite wird durch Einführung einer effektiven Temperatur T^* beschrieben.

$$T^* = \sqrt{T^2 + T_f^2(T)} \quad (V.11)$$

Die sog. Spinfluktuationstemperatur T_f ist näherungsweise identisch mit den quasielastischen Linienbreiten, wie sie in Neutronenstreuexperimenten gemessen werden ($k_B T_f \approx \Gamma/2$,

siehe Woh 81). Diese Spinlinienbreite ist möglicherweise nicht identisch mit der Energielinienbreite bedingt durch Hybridisierung.

Bei der Beschreibung der makroskopischen Suszeptibilität (und auch der Isomer Shift) des 2 Zustands Systems werden alle Temperaturen durch T^* ersetzt:

$$\chi = p_n(T^*) \chi_n(T^*) + p_{n-1}(T^*) \chi_{n-1}(T^*). \quad (V.12)$$

Wir haben diese Beschreibung auf unsere lokalen Suszeptibilitäten angewendet, indem wir in allen Fällen χ durch χ_{loc} ersetzten.

Im Falle des Cers sind die ionischen Konfigurationen $4f^0$ mit $J=0$ und $4f^1$ mit $J=5/2$ zu berücksichtigen. Der angeregte $4f^1$ -Zustand mit $J=7/2$ (3200 K über dem Grundzustand) kann bei unseren Meßtemperaturen vernachlässigt werden. Ebenso wird eine mögliche Kristallfelddaufspaltung vernachlässigt. Der $4f^0$ -Zustand ist unmagnetisch. Damit entfällt der 2.Term in Gleichung V.12.

Die lokale Suszeptibilität des $4f^1$ -Zustandes ergibt entsprechend unseren Messungen in Sn und Pb eine Curie Gerade:

$$\chi_{loc,1}(T) = \frac{C_{loc,1}}{T} = \frac{119.5 \text{ K}}{T}. \quad (V.13)$$

$$\text{Mit } p_1(T) = \frac{6}{6 + \exp(E_x/k_B T)} \quad (V.14)$$

resultiert für χ_{loc} :

$$\chi_{loc}(T) = \frac{6}{6 + \exp(E_x/k_B T^*)} \frac{C_{loc,1}}{T^*}. \quad (V.15)$$

Für sehr hohe Temperaturen entspricht diese Gleichung mit der Definition von T^* entsprechend Gleichung V.11 wieder einem Curiegesetz, wie es für freie 3-wertige Ce Ionen erwartet

wird, aber mit einer reduzierten Besetzungswahrscheinlichkeit von $6/7$ - sowohl für positive als auch für negative Werte von E_x :

$$\chi_{loc}(T \rightarrow \infty) = \frac{6}{7} \cdot \frac{C_{loc,1}}{T} . \quad (V.16)$$

Neben dem 6-fach entarteten magnetischen Zustand ist auch der unmagnetische Zustand (1-fach) besetzt.

Für sehr tiefe Temperaturen ($T \ll T_f$) nimmt die Suszeptibilität einen Wert an, der nur von T_f abhängt und temperaturunabhängig ist, solange T_f temperaturunabhängig ist.

Die Einführung einer Spinfluktuationstemperatur gemäß Gleichung V.11 bewirkt, daß das Tieftemperaturverhalten konsistent mit einem Fermiflüssigkeitsverhalten ist, das bei tiefen Temperaturen für viele valenzfluktuierende Systeme beobachtet wird. Die spezifische Wärme geht linear mit T für $T \rightarrow 0$, Suszeptibilität und Valenz ändern sich mit T^2 (siehe Woh 81). Die Valenz wird aus der Besetzungswahrscheinlichkeit wie folgt berechnet:

$$v(T) = 3 + (1 - p_1(T^*)). \quad (V.17)$$

Zur Vereinfachung des Problems wird oft angenommen, daß E_x und T_f temperaturunabhängig sind.

Zur besseren Anschauung sind in Abb.44 die lokalen Suszeptibilitäten für einige ausgesuchte Werte von T_f und E_x dargestellt.

Man erhält für sehr hohe Temperaturen ein Curie Verhalten, für sehr tiefe Temperaturen ein konstantes χ_{loc} .

Für positive Werte von E_x ($4f^1$ über $4f^0$) erhält man Suszeptibilitätskurven, die in Abhängigkeit von der Temperatur ein breites Maximum zeigen, wie es in den makroskopischen Suszeptibilitäten vieler gemischt valenter Verbindungen beobachtet wurde. Mit wachsenden T_f und E_x verhalten sich die Systeme zunehmend unmagnetisch.

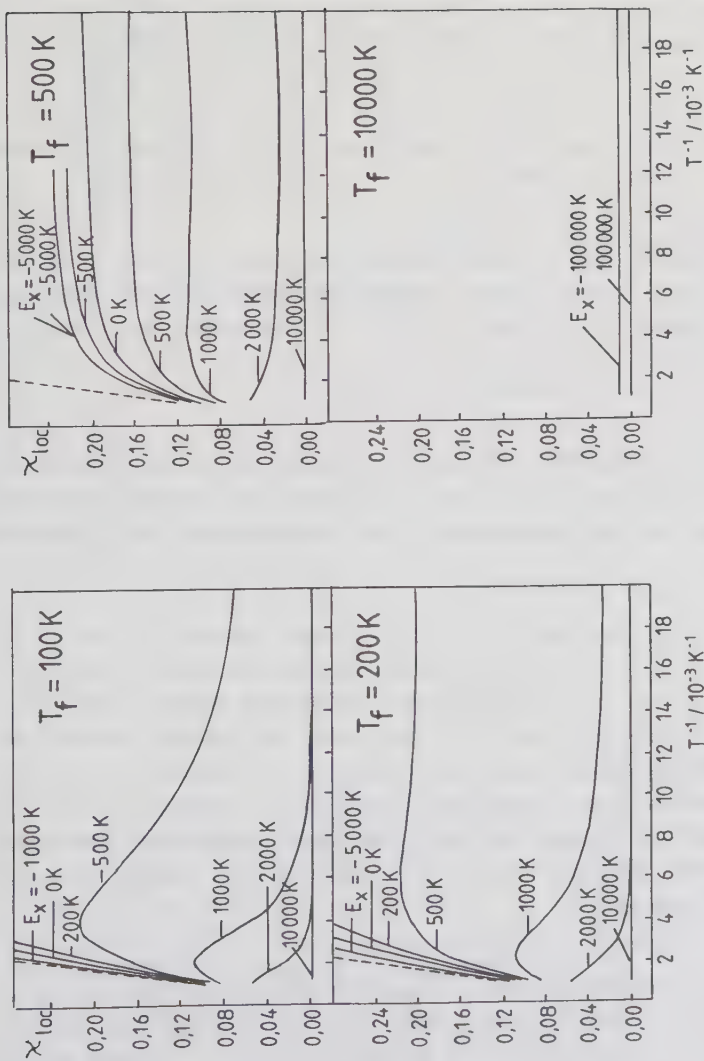


Abb. 44 Lokale Suszeptibilität für Ce Ionen, berechnet nach dem ICF Modell für ausgewählte Werte von T_f und E_x .

Unsere experimentellen Ergebnisse der lokalen Suszeptibilität von Ce in Th, Ce, Ce.₉Th.₁, Ir, Pt und Ta wurden mit Kurven des ICF Modells verglichen (siehe Abb.45).

Mit den so gewonnenen, von uns als temperaturunabhängig angenommenen Fitparametern (T_f und E_x) konnte die Valenz gemäß der Gleichung V.17 berechnet werden (siehe Abb.46).

Unsere experimentellen Ergebnisse lassen sich im ICF Modell wie folgt beschreiben:

Ce_in_Th:

Die Messung der lokalen Suszeptibilität läßt sich infolge eines charakteristischen breiten Maximums bei ca. 200 K gut durch einen Fit (siehe Abb.45) mit folgenden Parametern beschreiben:

$$E_x = 580 \text{ K} ; \quad T_f = 180 \text{ K}.$$

Der gefittete Wert von T_f stimmt gut mit einem Wert überein, der entsprechend der Heisenbergschen Unschärferelation aus den von uns gemessenen Fluktuationsraten bestimmt werden kann:

$$T_f \approx \hbar \tau_J^{-1} / k_B \approx \hbar \cdot 2 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} / k_B \approx 150 \text{ K}.$$

Der Wert von E_x ist klein verglichen mit Werten von 4f-Linienlagen, die aus XPS - Messungen in konzentrierten Ce Systemen bekannt sind (ca. 2eV $\hat{=}$ ca. 23 000 K).

Die Valenz ändert sich kontinuierlich von 3.14 bei $T \rightarrow \infty$ bis 3.8 bei $T \rightarrow 0$ (siehe Abb.46). Das entspricht einer fast vollständigen Valenzänderung von nahezu 3-wertigen Ce zu nahezu 4-wertigen Ce.

Ce in Ce und in Ce.₉Th.₁

Die leichte Demagnetisierung, wie sie für Ce in γ -Ce und Ce.₉Th.₁ gemessen wurde, läßt sich nicht eindeutig durch einen Fit beschreiben. Es können Kurven mit kleinen Werten von T_f ($T_f < 100 \text{ K}$) und kleinen positiven Werten von E_x

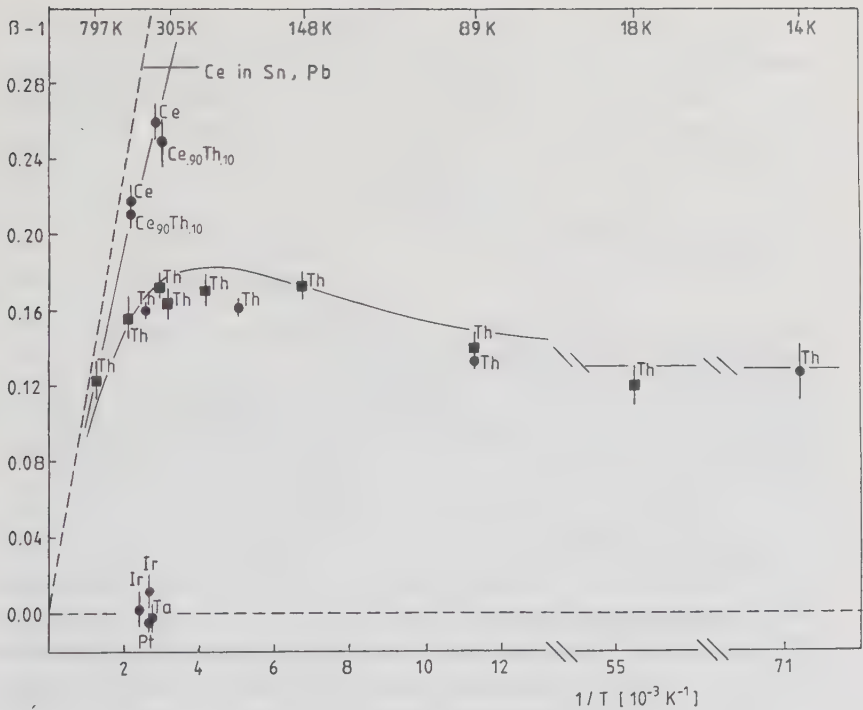


Abb.45 Vergleich der gemessenen lokalen Suszeptibilitäten mit dem ICF Modell (durchgezogene Kurven).

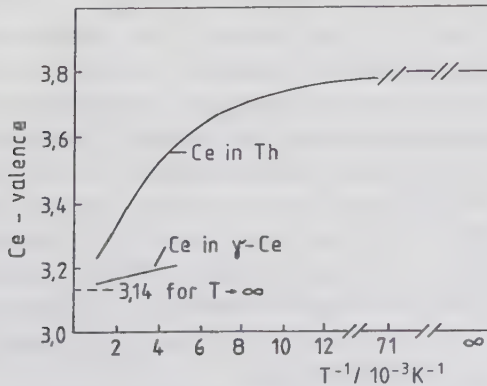


Abb.46 Ce Valenz berechnet unter Verwendung des ICF Modells (siehe Text).

oder auch Kurven mit größeren Werten von T_f ($\leq 500\text{K}$) und negativen Werten von E_x ($4f^1$ unter $4f^0$) angepaßt werden (siehe Abb.44). Es wurde ein Fit unter Hinzunahme der von uns gemessenen $4f$ -Spinfluktuationsraten durchgeführt mit den Parametern:

$$T_f \approx \hbar \tau_J^{-1} / k_B \approx \hbar * 1.5 * 10^{13} \text{s}^{-1} / k_B = 115 \text{ K},$$

$$E_x = 100 \text{ K}.$$

Derart kleine Werte von E_x widersprechen den Ergebnissen der XPS-Messungen (siehe Kap.I).

Die Valenz von Ce in γ -Ce und Ce.₉Th.₁ ändert sich in dem von uns gemessenen Temperaturbereich nur wenig, von 3.14 bei $T \rightarrow \infty$ bis 3.18 bei $T=357\text{K}$.

Ce_in_Ir,_Pt_und-Ta

Das unmagnetische Verhalten des Ce in Ir, Pt und Ta kann verschiedene Ursachen haben:

- 1) Das Ce ist 4-wertig. Das würde heißen, daß das $4f^1$ -Niveau weit oberhalb der Fermikante liegt (sehr große Werte von E_x) und deshalb unbesetzt ist.

Neuere Untersuchungen an einer Vielzahl weiterer Ce Systeme (Bar 83) und auch an Pr und Nd Systemen (Büe) sprechen gegen eine derartige Annahme.

- 2) Große $4f$ -Spinfluktuationsraten $T_f \gg T$ führen zu einer vollständigen Demagnetisierung.

Da Ce in allen drei Matrizen Ir, Pt und Ta bei etwa 400K vollkommen unmagnetisch ist, müßte T_f einige 10^3K betragen. Derartig hohe T_f -Werte sind für SE Systeme in der äußerst umfangreichen Literatur noch nie diskutiert worden. Wahrscheinlich sind die $4f$ -Leitungselektronenwechselwirkungen, die derart hohen T_f -Werten entsprechen so groß, daß die Grundidee des Modells von ionischen Zuständen in Frage gestellt wird und Bandmodellrechnungen herangezogen werden müssen.

Die bei allen Fits gemachten Annahmen - temperaturunabhängiges E_x und T_f - sind im allgemeinen nicht gerechtfertigt.

E_x hängt vom Ferminiveau ab. In konzentrierten Systemen sinkt das Ferminiveau ab, wenn die $4f^1$ -Besetzungszahl p_1 anwächst (Rob 79). Eine derartige Abhängigkeit ist jedoch wahrscheinlich für die von uns untersuchten stark verdünnten Systeme vernachlässigbar.

Außerdem wird im allgemeinen eine Änderung von E_x mit wachsendem Druck - hier gekennzeichnet durch einen Gitterdruck - angenommen. Eine Kompression des Gitters verschiebt die Energie des lokalisierten Elektrons nach oben, wodurch dieses zunehmend delokalisiert wird (Hir 74, Rob 79). Da sich in allen von uns gemessenen Systemen die Gitterparameter nur sehr wenig mit der Temperatur ändern, ist auch hier die Annahme eines temperaturunabhängigen Wertes von E_x gerechtfertigt.

Auch die Annahme eines konstanten temperaturunabhängigen Wertes für T_f scheint für valenzfluktuierende Systeme gerechtfertigt. Die Messungen der Spinfluktuationsbreiten in Neutronenstreuexperimenten in konzentrierten Ce Systemen und auch unsere Messungen der Spinfluktuationsraten von isolierten Ce Ionen in Th zeigen keine Temperaturabhängigkeit. Das wesentliche Problem bei der Beschreibung sowohl der makroskopischen Suszeptibilitäten als auch der lokalen Suszeptibilitäten im Rahmen von Modellen über Valenzfluktuationen ist, daß für eine thermische Bevölkerung des $4f^1$ -Niveaus kleine Linienlagen relativ zur Fermikante erforderlich sind, die mit den XPS-Messungen nicht vereinbar sind.

c) Störungstheoretische Behandlung nach Ramakrishnan

Ramakrishnan und Sur (Ram 82) haben das Verhalten valenz-instabiler Ce Einzelionen in metallischer Umgebung mittels störungstheoretischer Behandlung des Anderson Hamiltonians berechnet.

Ein wesentliches Problem dabei ist, daß eine Anwendung konventioneller Störungstheorie nicht möglich ist.

Wenn im Anderson Hamiltonian als kleiner Entwicklungsparameter die Hybridisierung V (≤ 0.1 eV) angenommen wird, führt eine störungstheoretische Behandlung zu Termen $V_K/(E_F - \epsilon_f)$, die gerade für den interessanten Fall des Valenzübergangs, in dem sich ϵ_f der Fermikante nähert, divergieren.

Eine Möglichkeit, diese Schwierigkeit zu umgehen, wird in der Wahl von $1/N$ (N : Entartungsfaktor) als Entwicklungsparameter gesehen, solange $N = 2J+1$ groß ist.

Ramakrishnan hat mit Hilfe dieses Verfahrens für Ce Einzelionen ($N=6$) Valenz, Suszeptibilität und spezifische Wärme in Abhängigkeit von der $4f^1$ Energie relativ zur Fermikante und von der Hybridisierung berechnet.

Die berechneten Suszeptibilitätskurven zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die Kurven des einfachen ICF - Modells (ein Maximum in Abhängigkeit von der Temperatur, Konstant für $T \rightarrow 0$).

Ein Vergleich mit gemessenen Suszeptibilitätskurven zeigt, daß das Verhältnis von $\chi_{\max}/\chi(T=0)$ nur richtig wiedergegeben wird, wenn ein weiterer Parameter η eingeführt wird, der die Fermikante in Abhängigkeit von der Valenz verschiebt.

Unsere Daten lassen sich mit Kurven dieses Modells anpassen. Allerdings ist die Wahl der Parameter nicht eindeutig.

Ein weiteres Problem der Theorie ist, daß der Übergang zum Kondoverhalten nicht richtig beschrieben wird (Ram 82).

Das Kondoverhalten sollte als Grenzfall auftreten, wenn das $4f^1$ -Niveau weit (verglichen mit der Hybridisierungsbreite) unter der Fermikante liegt.

c) Kondomodell

Im Kondomodell werden die Eigenschaften von verdünnten lokalisierten Momenten in unmagnetischen Metallen in erster Linie durch die Austauschwechselwirkung zwischen f- bzw. d-Elektronen und den Leitungselektronen des Metalls bestimmt, wobei keine Delokalisierung der Elektronen der magnetischen Einzelionen, also keine Valenzänderung, angenommen wird. Der Hamiltonian des Kondomodells (oder auch s-d- Austauschmodell, entwickelt für d-Ionen) lautet (siehe Tsv 83):

$$H_{s-d} = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} + I \sum_{kk'} c_{k\sigma}^+ \vec{\sigma}_{\sigma\sigma'} c_{k'\sigma'} \vec{S} . \quad (V.18)$$

Dabei sind $c_{k\sigma}^+$ und $c_{k\sigma}$ die Leitungselektronen-Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren, ϵ_k die kinetische Energie der Elektronen und $\vec{\sigma}$ die Pauli Matrizen. $\vec{S}$ ist das magnetische Moment der magnetischen Einzelionen. I beschreibt die Stärke der Austauschwechselwirkung. Als zentraler Parameter wird in Kondomodellen die Kondo-temperatur T_K angesehen; in vereinfachter Darstellung definiert als:

$$T_K \propto D \exp \left(- \frac{1}{\rho I} \right) ,$$

D: Abschneideparameter in
der Größenordnung der
Fermienergie
 ρ : Dichte der Zustände an
der Fermikante

d.h., T_K steigt exponentiell mit der Stärke der Austauschwechselwirkung an.

Eine erste erfolgreiche Beschreibung der Suszeptibilität im gesamten Temperaturbereich gelang Wilson für ein Spin 1/2 System durch Renormierungsgruppennäherung (Wil 74, Wil 75). Allerdings zeigt das errechnete χ als Funktion der Temperatur kein Maximum, wie es für das System CeTh und auch in vielen anderen Ce Systemen beobachtet wurde.

In neuerer Zeit wurden durch Anwendung des Bethe Ansatzes (Bet 31) große theoretische Erfolge bei der Beschreibung eines magnetischen Ions in einer metallischen Umgebung erzielt.

Neben der Berechnung des Kondomodells (Spin $1/2$ Systeme) war es auch möglich, das Verhalten magnetischer Ionen mit höherem Drehimpuls (Coqblin - Schrieffer Modell, Sch 66) zu beschreiben.

Die Rechnungen von Rajan (Raj 83) zeigen für Systeme mit Spin $> 1/2$ Maxima in den Suszeptibilitätskurven in Abhängigkeit von der Temperatur.

Es wurden Kurven berechnet, die auf Ce Systeme ($J=5/2$) anwendbar sind (Raj 83).

Wir verzichten hier aber auf einen genaueren Vergleich, da in neuester Zeit auch Bethe Ansatz Rechnungen des Anderson Modells erfolgreich durchgeführt wurden, die im Grenzfall auch das Kondogebiet beschreiben.

e) Bethe Ansatz Lösungen des Anderson Modells nach Schlottmann

In neuester Zeit wurden die thermodynamischen Gleichungen des entarteten Anderson Modells ($J > 1/2$, Kristallfeldaufspaltungen vernachlässigt) für isolierte Einzelionen in Metallen von mehreren verschiedenen Autoren (Sch 83, Sch 84, Kaw 84, Tsv 83) gleichzeitig gelöst.

Hier werden die theoretischen Ergebnisse von Schlottmann (Sch 84a, Sch 84b) diskutiert, der seine Rechnungen auch schon mit den von uns veröffentlichten Messungen von Ce in Th (Lus 81) verglichen hat.

Schlottmann berechnete f-Niveau Besetzung, Entropie, Spin- und Ladungssuszeptibilität und spezifische Wärme als Funktion der Temperatur für magnetische Einzelionen in einem Metall mit Spin-Bahn-Entartungsfaktoren $N = 2, 3, 4, 6$ und 8 . Eine mehrfache Besetzung des lokalisierten Niveaus wird ausgeschlossen ($U \rightarrow \infty$).

In Abb.47 sind die berechneten Besetzungswahrscheinlichkeiten des 4f-Levels und die Spinsuszeptibilität für Ce ($J=5/2$, $N=6$) dargestellt.

In den Kurven a) bis e) wird die 4f- Linienlage variiert: 6Γ , 3Γ , 0 , -3Γ , -6Γ .

Die Kurve a) entspricht dem nahezu unmagnetischen Fall, d.h., dem Spinsinglett mit nur kleiner Beimischung des Spin Multipletts. In den Kurven b) bis e) wird die Position des 4f-Niveaus laufend erniedrigt, so daß die Beimischung der 4f-Zustände zum Grundzustand anwächst. Die Kurve e) entspricht bei tiefen Temperaturen näherungsweise einem Kondoverhalten, das asymptotisch für $\epsilon_f \rightarrow -\infty$ erreicht wird.

Die Zahl der f-Elektronen (n_f , siehe Abb.47) hängt bei tiefen Temperaturen stark von der Position des f-Niveaus ab und nähert sich bei hohen Temperaturen dem Wert $N/(N+1)=6/7$, wobei N der Entartungsgrad des magnetischen Niveaus ist.

Die Besetzungszahl n_f ändert sich am stärksten für den leicht magnetischen Fall, während im Kondoregime nur eine kleine Änderung auftritt.

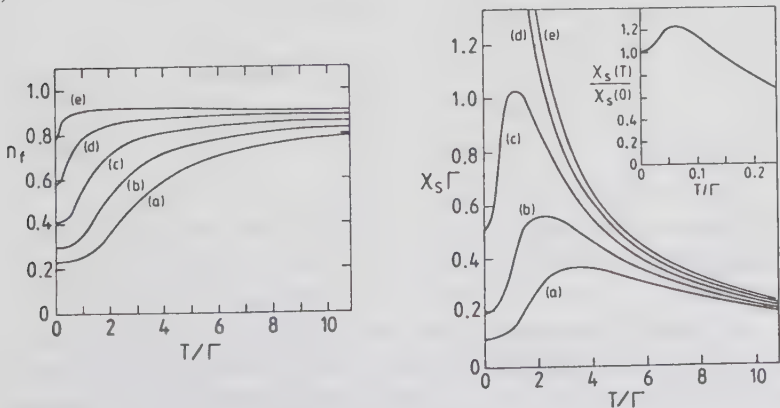


Abb.47 f-Besetzungswahrscheinlichkeit und magnetische Suszeptibilität für ein $J=5/2$ Einzelion (Sch 84a, siehe Text). Die eingefügte Abb. zeigt das Tieftemperaturverhalten von Kurve e).

Die Spinsuszeptibilität hat als Funktion von T ein Maximum. Dies verschiebt sich zu niedrigeren Temperaturen, wenn das f -Niveau abgesenkt wird. χ_s zeigt bei tiefen Temperaturen ein Verhalten wie $a + b T^2$ und damit ein Fermiflüssigkeits-Verhalten. b ist immer positiv für $N > 4$ (für $N=2$ ändert b sein Vorzeichen etwa bei $\epsilon_f \approx 0$ und ist im Kondoregime negativ).

Für stabile Seltene Erden gilt für die Suszeptibilität des freien Ions:

$$\chi_s(T \rightarrow \infty) = \frac{J(J+1) g_J^2}{3T} \quad (V.20)$$

Übliche Konstanten, wie sie in der makroskopischen Suszeptibilität auftreten, wie k_B und μ_B^2 sind hier gleich 1 gesetzt.

Zum Vergleich unserer Daten mit den theoretischen Rechnungen können wir die von uns gemessene lokale Suszeptibilität für das nahezu stabile $Ce\bar{S}n$ bzw. $Ce\bar{P}b$ und das Curie Verhalten nach Gleichung V.30 aufeinander normieren.

Mit

$$\chi_{loc} = \frac{119.5 \text{ K}}{T} \quad (\text{siehe Kap. V.4}) \quad (V.21)$$

$$\text{folgt} \quad \chi_s = \chi_{loc} * 17.9 * 10^{-3} K^{-1}. \quad (V.22)$$

Der besseren Anschauung halber sind in Abb.48 die magnetischen Suszeptibilitäten (Kurven b bis d) gegen $1/T$ aufgetragen.

An der linken Ordinate stehen die theoretischen Werte für χ_s , während auf der rechten Seite die entsprechenden Werte von χ_{loc} aufgetragen sind. Unsere Messungen sind im Rahmen dieser Rechnungen wie folgt interpretierbar:

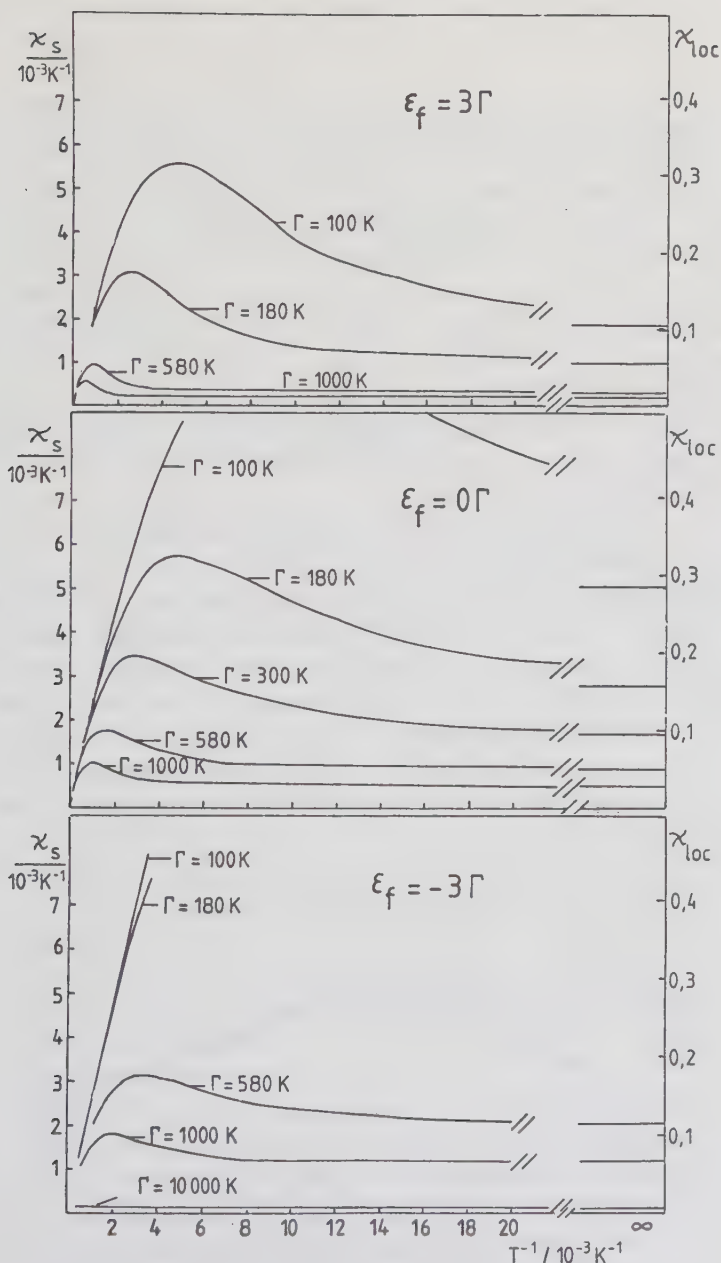


Abb.48 Magnetische Suszeptibilität χ_s (berechnet nach Sch 84a) und χ_{loc} , aufgetragen gegen $1/T$ für verschiedene Werte von Γ und ϵ_f .

Ce_in_Th

Das charakteristische Verhalten der lokalen Suszeptibilität von Ce in Th (siehe Abb.34) läßt sich gut durch eine theoretische Kurve anpassen. Lage und Wert des Maximums ($\chi_{loc} \approx 0.17$ bei $1/T \approx 4$) und Tieftemperaturverhalten ($\chi_{loc} \approx 0.12$) werden durch keine der Kurven bei $\epsilon_f = 3\Gamma$ oder $\epsilon_f = 0\Gamma$ richtig wiedergegeben. Der beste Fit für diese Daten wurde von Schlottmann (Sch 84b) mit $\epsilon_f = -3\Gamma$ und $\Gamma = 580$ K durchgeführt (siehe Abb. 49).

Innerhalb der Meßfehler ist dieser Fit mit unseren Daten gut verträglich. Die Übereinstimmung wird noch besser, wenn man die zusätzlichen Daten der etwas genaueren Messungen an der ^{139}Ce Kernsonde berücksichtigt.

Die Ce Valenz beträgt für diesen Fit bei 600K 3.20 und bei tiefen Temperaturen 3.42 ($n_f = 0.58$).

Die effektive f- Position von -3Γ ($\approx 1740\text{K}$ bzw. 0.15eV) muß noch renormiert werden. Es wurde in den Rechnungen ein "band cutoff" von $D = 45\Gamma$ angenommen. Die Berücksichtigung einer realistischen Bandbreite von $D = 5$ eV führt zu einer wahren 4f-Linienlage von -0.5 eV (Sch 84b).

Sowohl 4f-Linienlage als auch Γ sind 3 bis 4 mal kleiner, als Gunnarson und Schönhammer (Gun 83) sie zur Beschreibung von XPS- und XAS-Daten annehmen.

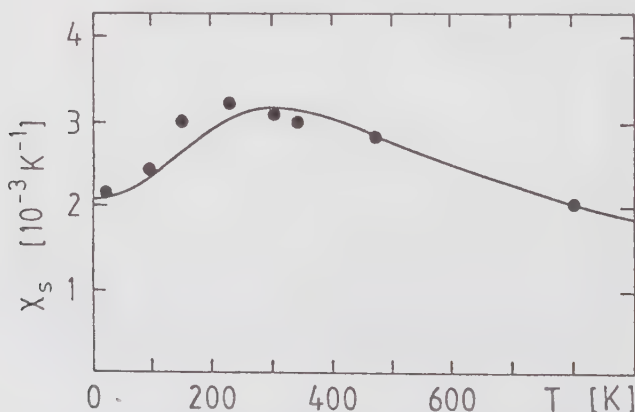


Abb.49 Lokale Suszeptibilität für CeTh (Lus 81), verglichen mit theoretischen Rechnungen (Sch 84b).

Ce in Y-Ce und in Ce.₉₀Th.₁₀

Ohne Vorgaben von Γ oder ϵ_f ist kein eindeutiger Fit der lokalen Suszeptibilität möglich.

Unter der Annahme $\Gamma > 100$ K sind Fits mit $\epsilon_f \leq 0$ möglich, wobei Γ umso größer angenommen werden muß, je negativer ϵ_f ist.

Die Interpretation wird weiterhin durch die etwas unsichere Normierung von χ_s und χ_{loc} erschwert. Wie schon in Kap.V.4 erwähnt, ist nicht sicher, ob das gemessene Hyperfeinfeld für CePb und CeSn schon das Verhalten des freien stabilen 3-wertigen Ce Ions wiedergibt.

Ce in Pt, Ir und Ia

Der unmagnetische Fall ist ebenfalls nicht eindeutig aus einem Fit der lokalen Suszeptibilität zu entnehmen. Es sind wieder zwei Grenzfälle denkbar:

- 1) Je positiver ϵ_f angenommen wird, desto kleiner kann Γ sein. Für $\epsilon_f = 3\Gamma$ muß allerdings noch $\Gamma > 1000$ K (siehe Abb.48) angenommen werden, um das von uns gemessene unmagnetische Verhalten von Ce zu beschreiben.
Für kleine Werte von T/Γ ist Ce nahezu 4-wertig (siehe Kurve a) in Abb.47).
- 2) Je kleiner ϵ_f wird, desto größer müssen die Werte von Γ sein, die das unmagnetische Verhalten beschreiben. Es ist ein Kondoverhalten mit $\Gamma \gg 1000$ K möglich, wobei das Ce nahezu 3-wertig sein kann (Kurve e) in Abb. 48).
Die dabei benutzten großen 4f-Linienbreiten (11 600 K ≈ 1 eV lassen hier die Frage nach Anwendung von Bandmodellen auftauchen.

Die Kurven ähneln qualitativ denen des halbphänomenologischen Modells von Wohllleben und Sales. Der wesentliche Unterschied läßt sich bei der Interpretation der Messung von Ce in Th erkennen. Während im oben benutzten einfachen ICF - Modell der magnetische Zustand über der Fermikante lag, liegt er nun deutlich darunter und die Valenzänderung ist sehr viel kleiner.

Dies ist in besserer Übereinstimmung mit neueren Valenzbestimmungen für Ce Systeme (siehe Kap.I), die kleinere Valenzänderungen finden, als früher für gemischt valente Ce Systeme aus Analysen von Suszeptibilitätskurven und Gitterparametermessungen geschlossen wurde (siehe Kap.I).

Ebenfalls nur kleine Valenzänderungen werden von Weidner et al. (Wei 83) im Rahmen von ICF Modellen benutzt, um Suszeptibilitäten in instabilen konzentrierten Cer Systemen zu beschreiben.

Ein Vergleich unserer Daten mit theoretischen Rechnungen ließe sich eindeutiger durchführen, wenn der Zusammenhang der von uns gemessenen 4f- Spinfluktuationsraten mit den Werten Γ besser bekannt wäre. Hier könnten weitere Messungen an instabilen Systemen Aufschluß geben.

Aber auch die Modelle sind noch weit von der Beschreibung realistischer Systeme entfernt.

Insbesondere müßten Kristallfeld- und Spin-Bahn-Aufspaltungen berücksichtigt werden.

VI. Zusammenfassung und Ausblick =====

VI.1 Zusammenfassung

Es wurde das magnetische Verhalten von Ce Ionen in den metallischen Matrizen Pb, Sn, Ce, Ce.₉Th.₁, Th, Ir, Pt und Ta mit der TDPAD - Methode nach Kernreaktionen gemessen.

Die Methode der Schwerionenimplantation erlaubt es, Systeme mit isolierten Ce Ionen (Konzentration < 1ppm) zu erzeugen.

Es konnte damit erstmalig das Einzelionverhalten von instabilen Ce Ionen in einer metallischen Umgebung untersucht werden.

Die aus den gemessenen Larmorfrequenzen der Kernspinrotation berechneten lokalen Suszeptibilitäten zeigen für CeTh eine starke Demagnetisierung. In Abhängigkeit von der Temperatur (T=14K bis 797K) wird bei ca. 250K ein breites seichtes Maximum gemessen und für T→0 eine konstante lokale Suszeptibilität, die aber deutlich höher ist, als für unmagnetisches Ce erwartet wird.

Fourieranalysen der gemessenen Larmorfrequenzen zeigen, daß die magnetische Instabilität nicht eine Folge von Überlagerungen von Ce Ionen mit stabilen Verhalten (Ce³⁺ und Ce⁴⁺, inhomogene Mischung) ist, sondern eine Folge des dynamischen Einzelionverhaltens.

Eine Analyse der 4f-Spinfluktuationsraten aus den Messungen der Kernspinrelaxation ergibt hohe, temperaturunabhängige Werte von ca. $2 \cdot 10^{13} \text{s}^{-1}$.

Insbesondere die Analyse der 4f-Spindynamik erforderte die Messung an mindestens zwei Kernsonden. Die Messungen an dem System CeTh wurden an drei Kernsonden (¹³⁶Ce, ¹³⁸Ce und ¹³⁹Ce) durchgeführt.

In den zum Vergleich durchgeführten Messungen von Ce in Sn und in Pb zeigen die Ce Ionen ein Verhalten nahezu stabiler 3-wertiger Ionen.

Es wurde eine lokale Suszeptibilität gemessen, die über einen großen Temperaturbereich (87K bis 442K) einem Curiegesetz folgt mit einer Curiekonstanten, die etwas kleiner ist als die für das freie 3-wertige Ce Ion berechnete.

Eine hier schon beginnende Instabilität macht sich insbesondere in den 4f-Spinfluktuationsraten bemerkbar. Sie sind, verglichen mit dem Prototyp der stabilen 3-wertigen Systeme, den Gd-Systemen, etwa eine Größenordnung höher und folgen nur noch näherungsweise einer Korringarelation ($\propto T$), die charakteristisch für stabile paramagnetische Systeme ist. Verglichen mit dem stark instabilen System CeTh sind die 4f-Spinfluktuationsraten jedoch klein, insbesondere für CePb etwa eine Größenordnung kleiner.

Durch Implantation in Matrizen mit kleinen metallischen Radien - Ir, Pt und Ta - konnte unmagnetisches Ce erzeugt werden.

Es wurden sowohl eine verschwindende lokale Suszeptibilität, als auch unmeßbar große magnetische Kernspinrelaxationszeiten festgestellt.

Neben der Erzeugung von Systemen mit isolierten Ce Ionen konnten auch Ce Ionen in konzentriertes Ce-Metall und Ce-Th Legierungen implantiert werden.

Für γ -Ce und Ce₉Th₁ wurde eine leichte, aber deutlich meßbare magnetische Instabilität gemessen. Die lokale Suszeptibilität zeigt bei Temperaturen etwas oberhalb der Raumtemperatur kleinere Werte als für Ce in Sn und in Pb gemessen wurden.

Auch die 4f-Spinfluktuationsraten sind groß (ca. 1 bis 2 * 10^{13} s^{-1}).

Mit Hilfe der TDPAD Methode können sowohl für konzentrierte als auch für isolierte Systeme in sensitiver Weise die lokale Suszeptibilität und die 4f-Spindynamik gemessen werden. Damit kann der Einfluß des Einzelions relativ zu kollektiven Effekten auf die magnetische Instabilität in schöner Weise studiert werden.

Unsere Messungen ergeben, daß die magnetische Instabilität vorwiegend ein Verhalten des isolierten Ce Ions ist.

Insbesondere die Messungen an konzentrierten Ce Systemen erlauben einen Vergleich mit anderen makroskopischen und mikroskopischen Methoden.

Ein Vergleich unserer lokalen Suszeptibilitäten mit makroskopischen Suszeptibilitäten ergibt gute Übereinstimmung bis auf kleine Abweichungen bei tiefen Temperaturen. Hier sind unsere mikroskopischen Methoden offensichtlich den makroskopischen Methoden überlegen, da schon kleinste Mengen von magnetischen Verunreinigungen die makroskopischen Messungen bei tiefen Temperaturen stören.

Die von uns gemessenen Spinfluktuationsraten können für Ce Metall mit Werten der Neutronenstreuung verglichen werden. Auch hier ergibt sich gute Übereinstimmung.

Die Messungen der Neutronenstreuung zeigen für instabile Ce Systeme im allgemeinen den gleichen Trend, den auch wir beobachtet haben. Die 4f-Spinfluktuationsraten sind hoch (ca. 10^{13}s^{-1}) und temperaturunabhängig. Sie sind allerdings nur für relativ konzentrierte Ce Systeme möglich.

Eine Erklärung der gemessenen Daten wurde im Rahmen von Modellen über Valenzfluktuationen versucht.

Es kann mit hoher Sicherheit angenommen werden, daß die gemessenen Kurven der lokalen Suszeptibilität nicht wesentlich durch Kristallfelddaufspaltung beeinflusst werden.

Im Rahmen des halbphänomenologischen ICF Modells von Wohllleben und Sales lassen sich die Messungen von Ce^{II} durch ein ionisches 2 Zustands System beschreiben, in dem der

magnetische $4f^1$ Zustand einige hundert Kelvin über der Fermikante ($4f^0$) liegt und thermisch bevölkert wird.

Die Energiebreite der Zustände läßt sich näherungsweise mit der von uns gemessenen Spinlinienbreite vergleichen.

Ähnliche Ergebnisse erhält man auch bei der Interpretation von Ce und Ce.₉Th.₁.

Derart kleine Abstände der $4f$ -Zustände relativ zur Fermikante sind jedoch nicht mit Ergebnissen von XPS-Messungen vereinbar, die angeben, daß das $4f^1$ Niveau im Ce Metall ca. 1.8 eV ($\hat{=}$ ca. 20000K) unter der Fermikante liegt.

Auch die mit dem Modell berechneten starken Valenzänderungen scheinen entsprechend neueren Messungen von Ce Valenzen zu groß zu sein.

Etwas zutreffender scheint ein Vergleich mit Bethe-Ansatz Rechnungen des Anderson Modells von Schlottmann zu sein. Für CeTh wird ein $4f$ -Niveau angenommen, das 0,5 eV unter der Fermikante liegt und etwas stärker verbreitert ist als im ICF-Modell angenommen. Das Modell beschreibt im Grenzfall sehr negativer $4f$ -Linienlagen auch das Kondoregime. Es werden nur noch relativ geringe Valenzänderungen berechnet.

Noch weitergehende Rechnungen, die auch Kristallfeldaufspaltungen einbeziehen und weitere TDPAD-Messungen an instabilen Ce Systemen könnten zu einer besseren Übereinstimmung von Experimenten und Rechnung führen.

Insbesondere sollte eine Korrelation der von uns gemessenen Spinfluktuationraten mit den in den Rechnungen als Parameter eingeführten Energiebreiten gefunden werden.

Eine eindeutige Erklärung der unmagnetischen Systeme ist zur Zeit ebenfalls nicht möglich. Zur Erklärung kann sowohl ein durch starke Spinfluktuationen verbreitertes $4f^1$ Niveau (eher ein Band) unter der Fermikante (nahezu 3-wertiges Ce) als auch ein schmaleres $4f^1$ Niveau über der Fermikante (nahezu 4-wertiges Ce angenommen werden. Gerade das unmagnetische Ce Einzelionverhalten in Pt, Ta usw. könnte in Zukunft ein wichtiger Testfall zur Überprüfung von neuen Modellen sein.

IV.2 Ausblick

In letzter Zeit wurden in unserer Arbeitsgruppe weitere Ce Systeme (Bar 83) und die lokale Suszeptibilität beim $\alpha - \gamma$ - Übergang im Ce Metall von Bertschat et al. (Ber 84) gemessen. Die systematische Untersuchung des magnetischen Verhaltens von Ce Ionen als Funktion des Wirtsmetalls (Bar 83) ergab u.a., daß die Matrixabhängigkeit der Instabilität nicht allein durch den inversen metallischen Radius $1/r$ beschrieben werden kann. Der Grad der Instabilität wächst sowohl mit $1/r$ als auch mit der Zustandsdichte der Elektronen des Wirtsmetalls an der Fermikante $N(E_F)$. Dies ist konsistent mit wachsender 4f- Leitungselektronen Wechselwirkung bzw. größeren 4f-Linienbreiten.

Weiterhin wurde das Verhalten von Pr, Nd und Pm Ionen in metallischen Matrizen untersucht (Dr.Arbeit Büermann, Büe). In den Pr und besonders in den Nd und Pm Systemen liegt das 4f Niveau erheblich weiter unter der Fermikante, verglichen mit Ce Systemen. In einigen der Metalle, in denen Ce unmagnetisch ist, wurden für Pr, Nd und Pm erstmalig magnetische Instabilitäten gefunden. Eine Valenzänderung zwischen ionisch scharfen Zuständen der 3-wertigen bzw. 4-wertigen Systeme entspricht hier einem Übergang zwischen zwei magnetischen Zuständen. Es wird aber eine lokale Suszeptibilität gemessen, die keiner der erwarteten Curiegeraden folgt, sondern gegenüber beiden deutlich reduziert ist. Dies läßt sich nicht durch Linienlagenverschiebung stabiler ionischer Zustände, sondern nur durch starke antiferromagnetische 4f-Leitungselektronen Austauschwechselwirkung beschreiben. Rückblickend können wir daraus schließen, daß wahrscheinlich auch die unmagnetischen Ce Systeme nicht 4-wertig sind, sondern die Demagnetisierung durch starke 4f-Leitungselektronen Hybridisierung zustande kommt. Die Ausdehnung von TDPAD Untersuchungen auf andere Seltene Erden (leichte und schwere) ist im Gange bzw. geplant. Im Rahmen dieser Arbeit erscheint eine Weiterentwicklung folgender Untersuchungen an Ce Systemen interessant:

- 1) Zum besseren Verständnis der Hybridisierungsbreiten sind weitere Experimente der 4f-Spindynamik und auch theoretische Entwicklungen erforderlich.
- 2) Weitere Messungen an konzentrierten Ce Legierungen können den Anschluß an andere Meßmethoden sowohl bzgl. der Suszeptibilität als auch insbesondere auf dem komplexen Gebiet der 4f-Spindynamik verbessern.
Problematisch, aber auch interessant, ist die Frage nach dem Platz des implantierten Ce Ions in einer Legierung.
- 3) Die Mehrzahl der Messungen von Ce in Elementen wurde nur in einem kleinen Temperaturbereich etwas oberhalb Raumtemperatur durchgeführt. Sie sollten insbesondere auf den Tieftemperaturbereich ausgedehnt werden.
- 4) Die Messung von Ce in Legierungen, die sich aus Matrizen zusammensetzen, in denen Ce nahezu magnetisch stabil ist und Matrizen, in denen Ce unmagnetisch ist, könnte zum Auffinden von neuen Systemen führen, in denen das Ce ein instabiles Verhalten zeigt, das dazwischen liegt.
- 5) Es sind Implantationen von Ce in Halbleitermatrizen und Isolatoren geplant. Es stellt sich die Frage, ob und wie eine Wechselwirkung zwischen den 4f- und den Elektronen der homöopolaren Bindung auftritt.

Literaturverzeichnis

=====

- Aar 81 J. Aarts, F.R. de Boer, S. Horn, F. Steglich and D. Meschede in "Valence Fluctuations in Solids", ed. by L.M. Falicov, W. Hanke and M.P. Maple (North-Holland, Amsterdam, 1981), p.301.
- Abr 53 A. Abragam and R.V. Pound, Phys. Rev. 92 (1953) 943
- Ale 64 J.M. Alexander and G.N. Simonoff, Phys. Rev. B133 (1964) 93.
- All 82 J.W. Allen and R.M. Martin, Phys. Rev. Lett. 49, (1982) 1106.
- And 61 P.W.Anderson, Phys. Rev. 124 (1961) 41.
- And 69 P.W. Anderson and G.Yuval, Phys. Rev. Lett. 23 , (1969) 89
- Bar 80 H.J. Barth, G. Netz, K. Nishiyama and D. Riegel, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 1015.
- Bar 81 H.J. Barth, G. Netz, K. Nishiyama and D. Riegel, Hyperfine Interactions 10 (1981) 811.
- 'Bar 82 H.J. Barth, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1982.
- Bar 83 H.J. Barth, M. Luszik-Bhadra and D. Riegel, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 608.
- Bau 81 K.R. Bauchspiess, W. Bocksch, E.Holland-Moritz, H. Launois, R. Pott and D. Wohlleben in "Valence Fluctuations in Solids", ed. by L.M. Falicov, W. Hanke and M.P. Maple (North-Holland, Amsterdam, 1981), p. 417.
- Ber 84 H.H. Bertschat, H.-E. Mahnke, E. Dafni, F.D. Davidovsky and M. Hass, Phys. Lett. 101A (1084) 507.
- Bet 31 H. Bethe, Z. Phys. 71 (1931) 205.
- Ble 72 B. Bleaney in "Magnetic Properties of Rare Earth Metals", ed. by R.J. Elliott, Plenum Press, London-New York, 1972, p.383.

- Boh 72 H.Bohn, G.Daniel, M.R. Maier, P. Kienle, J.G. Cramer
and D.Proetel, Phys. Rev. Lett. 29 (1972) 1337
- Bri 76 D.K. Brice, Inst. Phys. Conf. Series 28 (1976) 334.
- Büe L. Büermann, Dissertation, Freie Universität Berlin.
- Bus 70 G. Busch, H.-J. Güntherodt, H.U. Künzi and
L. Schlapbach, Phys. Lett. 31A (1970) 191.
- Cha 76 J.N. Chazalviel, M. Campagna, G.K. Wertheim and
P.H. Schmidt, Phys. Rev. B14 (1976) 4586.
- Coh 70 R.L. Cohen, M. Eibschutz and K.W. West, Phys. Rev.
Lett. 24 (1970) 383.
- Cro 82 M. Croft, J.A. Hodges, E. Kemley, A. Krishan,
V. Murgai and L.C. Gupta, Phys. Rev. Lett. 48
(1982) 826.
- Daf 78 E. Dafni and G.D. Sprouse, Hyperfine Interactions 4
(1978) 777.
- Dij 80 W.H. Dijkman, F.R. de Boer, P.F. de Châtel and
J. Aarts, J. Magn. Magnet. Mater. 15-18 (1980) 970
- Fal 81 "Valence Fluctuations in Solids", ed. by
L.M. Falicov, W. Hanke and M.P. Maple (North-
Holland, Amsterdam, 1981).
- Fra 80 W. Franz, F. Steglich, W. Zell, D. Wohlleben and
F. Pobell, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 64.
- Fre 79 A.J. Freeman and J.P. Desclaux, J. Magn. Magn. Mat.
12 (1979) 11.
- Fug 83 J.C. Fuggle, F.U. Hillebrecht, J.-M. Esteve,
R.C. Karnatak, O. Gunnarsson and K. Schönhammer,
Phys. Rev. B27 (1983) 4637.
- Gem 72 R.F. Gempel, D.R. Gustafson and J.D. Willenberg,
Phys. Rev. B5 (1972) 2082.
- Goe 41 M.Goeppert-Mayer, Phys. Rev. 60 (1941) 184.
- Gol 78 Z.B. Goldschmidt in "Handbook on the Physics and
Chemistry of Rare Earths, ed. by K.A. Gschneidner
and L. Eyring (North-Holland, Amsterdam, 1978)
Vol.1, p.1.

- Gri 80 B.H. Grier, S.M.Shapiro, C.F. Majkrzak, R.D. Parks,
Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 666.
- Gün 64 C. Günther and I. Lindgren in "Perturbed Angular
Correlations", ed. by E. Karlsson, E. Matthias and
K. Siegbahn (North-Holland, Amsterdam, 1964), p.357.
- Gun 83 O. Gunnarsson, K. Schönhammer, Phys. Rev. B28
(1983) 4315.
- Har 64 I.R. Harris and G.J. Raynor, J. Less Comm. Met. 6,
(1964) 70.
- Hir 70 L.L. Hirst, Phys. Kondens. Materie 11 (1970) 255.
- Hir 74 L.L. Hirst, J. Phys. Chem. Solids 35 (1974) 1285.
- Hir 75 L.L. Hirst, A.I.P. Conf. Proc. 24 (1975) 11.
- Hod 78 P.E. Hodgson, "Nuclear Heavy Ion Reactions",
Clarendon Press, Oxford, 1978, p.197.
- Hol 82 T.M. Holden, W.J.L. Buyers, P. Martel, M.B. Maple
and M. Tovar in "Valence Instabilities", ed. by
P.Wachter and H.Boppart (North-Holland, Amsterdam,
(1982), p.325.
- Hub 75 J.G. Huber, J.Brooks, D. Wohlleben and M.B. Maple,
1975 in: C.D. Graham, Jr., G.H.Lander and J.J.Rhyne,
eds., Magnetism and Magnetic Materials - 1974, San
Francisco (AIP Conf. Proc. No.24, p.475).
- ICVF84 International Conference on Valence Fluctuations,
Köln (1984), to be published in Journal of Magn. and
Magn. Mat. by North Holland Publishing Company.
- Ion 81 M. Ionescu-Bujor, A. Iordachescu, E.A. Ivanov and
D. Plostinaru, Hyperfine Interactions 11 (1981) 71.
- Joh 74 B. Johansson, Phil. Mag. 30 (1974) 469.
- Joh 78 B. Johansson, J. Phys. Chem. Solids 39 (1978) 467.
- Kai 83 G. Kaindl, W.D.Brewer, G. Kalkowski and F.Holtzberg,
Phys. Rev. Lett. 51 (1983) 2056.
- Kaw 84 N. Kawakami, S. Tokuono, A. Okiji, J. Phys. Soc.
Jpn. 53 (1984) 51.
- Kin 70 E. King, J.A. Lee, I.R. Harris and T.F. Smith, Phys.
Rev. B1 (1970) 1380.
- Kor 80 U. Kornstädt, R. Lässer and B. Lengeler, Phys. Rev.
B21 (1980) 1898.

- Lau 80 H. Launois, F. Holtzberg and J.M. Mignot
(unpublished, see Woh 81).
- Law 76 J.M. Lawrence and R.D. Parks, J. Physique 37
(1976) C4-249.
- Law 81 J.M. Lawrence, P.S. Riseborough and R.D. Parks,
Rep. Prog. Phys. 44 (1981) 1.
- Law 49 A.W. Lawson and T. Tang, Phys. Rev. 76 (1949) 301.
- Lev 65 R.M. Levy and A.D. Shirley, Phys. Rev. 140 (1965)
B 811.
- Lit 80 U. Littmark, J.F. Ziegler, "Handbook of Range
Distributions for energetic Ions in all Elements",
Pergamon Press, New York, 1980.
- Liu 82 S.H. Liu and K.-M. Ho, Phys. Rev. B26 (1982) 7052.
- Loe 79 M. Loewenhaupt and E. Holland-Moritz, J. Appl. Phys.
50 (1979) 7456.
- Lud 76 J. Ludziejewski, J. Bialkowski and Z. Haratym,
L.-E. De Geer, A. Kerek and J. Kozyczkowski, Physica
Scripta 14 (1976) 133.
- Lus 81 M. Luszik-Bhadra, H.J. Barth, H.J. Brocksch, G. Netz,
D. Riegel and H.H. Bertschat, Phys. Rev. Lett. 47,
(1981) 871.
- Map 78 M.P. Maple, L.E. DeLong and B.C. Sales in "Handbook
on the Physics and Chemistry of Rare Earths, ed. by
K.A. Gschneidner, Jr., L. Eyring (North-Holland,
Amsterdam, 1978) Vol.1, p. 797.
- Mår 82 N. Mårtensson, B. Reihl, R.A. Pollak, F. Holtzberg,
G. Kaindl and D.E. Eastman, Phys. Rev. B 26 (1982) 648
- Mat 79 W.C.M. Mattens, P.F. de Châtel, A.C. Moleman and
F.R. de Boer, Physica 96B (1979) 138
- Men 82 M. Menningen, Dissertation, Freie Universität Berlin
(1982).
- Moo 79 R.M. Moon and W.C. Koehler, J. Appl. Phys. 50 (1979) 2089
- Mor 76 H. Morinaga, T. Yamazaki, "In-Beam Gamma-Ray
Spectroscopy", North-Holland Publishing Company,
Amsterdam 1976, p. 326.

- Mül 78 M. Müller-Veggian, Y. Gono, R.M. Lieder, A. Neskakis and C. Mayer-Böricke, Nucl. Phys. A304 (1978) 1
- Nar 75 A. Narath, Physica Scripta 11 (1975) 237.
- Nat 69 J.B. Natowitz and J.M. Alexander, Phys. Rev. 188 (1969) 1734.
- Neu 73 W. Neubert, Nuclear Data Tables 11 (1973) 531.
- Nie 83 L. Niesen, Hyperfine Interactions 13 (1983) 65.
- Nis 80 K. Nishiyama, Dissertation, Freie Universität Berlin (1980).
- Nor 70 L.C. Northcliffe and R.F. Schilling, Nuclear Data Tables A7 (1970) 233.
- Oga 75 Yu.Ts. Oganessian, Yu.E. Penionzhkevich and A.O. Shamsutdinov, Acta Physica Polonica B6 (1975) 323.
- Par 77 "Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena", ed. by R.D.Parks (Plenum, New York, 1977)
- Par 82 R.D. Parks, N. Mårtensson and B. Reihl in "Valence Instabilities", ed. by P. Wachter and H. Boppart (North-Holland, Amsterdam, 1982), p. 239.
- Par 83 R.D. Parks, S. Raaen, M.L. denBoer, V. Murgai and T.W. Mihalisin, Phys. Rev. B 28 (1983) 3556.
- Par 84 R.D. Parks, Paper presented at the "International Workshop on Hyperfine Interactions, Kanpur, India, 1984.
- Pic 81 W.E. Pickett, A.J. Freeman and D.D. Koelling, Phys. Rev. B23 (1981) 1266.
- Raa 83 S.Raaen, M.L. denBoer, V.Murgai and R.D.Parks, Phys. Rev. B 27 (1983) 5139.
- Raa 83a S.Raaen and R.D. Parks, Solid State Commun. 48 (1983) 199.
- Ram 82 T.V. Ramakrishnan and K. Sur, Phys. Rev. B 26 (1982) 1798.
- Rai 79 B.D. Rainford and V.T. Nguyen, Journal de Physique, Colloque C5 (1979) 262.
- Raj 83 V.T. Rajan, Phys. Rev. Lett. 51 (1983) 308.
- Rec 72 E. Recknagel, Rev. Roum. Phys. 17 (1972) 473.

- Rec 83 E. Recknagel, G. Schatz and Th. Wichert in "Hyperfine Interactions of Radioactive Nuclei", ed. by J. Christiansen, Springer Verlag (1983), p. 133.
- Rie 82 D. Riegel, H.J. Barth, M. Luszik-Bhadra and G. Netz in "Valence Instabilities", ed. by P. Wachter and H. Boppart (North-Holland, Amsterdam, 1982) p. 497.
- Rob 79 J.M. Robinson, Phys. Rep. 51 (1979) 1.
- Sal 75 B.C. Sales and D.K. Wohlleben, Phys. Rev. Lett. 35 (1975) 1240.
- Sch 66 J.R.Schrieffer, P.A.Wolf, Phys. Rev. 149 (1966) 491
- Sch 78 W. Schilling, Hyperfine Interactions 4 (1978) 636.
- Sch 81 M. Schlüter and C.M. Varma in "Valence Instabilities", ed. by P. Wachter and H. Boppart (North-Holland, Amsterdam, 1982), p.259.
- Sch 83 P. Schlottmann, Z. Phys. B 52 (1983) 127.
- Sch 84 P. Schlottmann, Z. Phys. B 54 (1984) 207.
- Sch 84a P. Schlottmann, Z. Phys. B 56 (1984) 127.
- Sch 84b P. Schlottmann, Z. Phys. B 57 (1984) 23.
- Sha 77 S.M. Shapiro, J.D. Axe, R.J. Birgenau, J.M. Lawrence and R.D. Parks, Phys. Rev. B (1977) 2225.
- Sha 81 S.M. Shapiro, J. Appl. Phys. 52 (1981) 2129.
- Shu 69 F.A. Shunk, "Constitution of Binary Alloys", Second Supplement (1969) by Mc Graw-Hill.
- Sta 78 C. Stassis, C.-K. Loong, G.R. Kline, D.D. McMasters and K.A. Gschneidner, Jr., J. Appl. Phys. 49 (1978)
- Tsv 83 A.M. Tsvelick and P.B. Wiegmann, Advances in Physics (1983) Vol 32, 453.
- Tsv A.M. Tsvelick, P.B. Wiegmann, unpublished.
- Wac 82 "Valence Instabilities", ed. by P. Wachter and H. Boppart (North-Holland, Amsterdam, 1982).
- Wap 77 A.H. Wapstra and K. Bos, Atomic Data and Nuclear Data Tables, Vol. 19 (1977) 178.
- Wei 83 P.Weidner, B.Wittershagen, B.Roden and D.Wohlleben, Solid State Comm. 48 (1983) 915.

- Whi 63 J.A. White, H.J. Williams, J.H. Wernick and
R.C. Sherwood, Phys. Rev. 131 (1963) 1039.
- Wil 74 K.G. Wilson, "Collective Properties of Physical
Systems", Nobel Symposium 24, Academic Press, 1974.
- Wil 75 K.G. Wilson, Rev. Mod. Phys. 47 (1975) 773.
- Wit 81 J. Wittig, Phys. Rev. Lett. 46 (1981) 1431.
- Woh 81 D.K. Wohlleben in "Valence Fluctuations in Solids",
ed. by L.M. Falicov, W. Hanke and M.P. Maple (North-
Holland, Amsterdam, 1981), p. 1.
- Yam 67 T. Yamazaki, Nuclear Data A3 (1967) 1.
- Zie 80 J.F. Ziegler, "Handbook of Stopping Cross-Sections
for Energetic Ions in all Elements", Pergamon Press,
New York, 1980.

Diese Arbeit habe ich als Mitglied der Gastgruppe des Instituts für Atom- und Festkörperphysik der FU Berlin am Hahn-Meitner Institut Berlin, Bereich Kern- und Strahlenphysik, durchgeführt. Die Messungen wurden am Schwerionenbeschleuniger VICKSI des Hahn-Meitner Instituts durchgeführt. Den Mitgliedern dieses Instituts, insbesondere Herrn Prof. Lindenberger, danke ich für die erwiesene Gastfreundschaft und Unterstützung.

Vor allen Dingen danke ich den Gruppenmitgliedern H.J. Barth, K. Biedermann, L. Büermann, F. Dimmling, Th. Kornrumpf, G. Netz und insbesondere Herrn Prof. D. Riegel, der diese Arbeit angeregt und betreut hat.

Besonders danke ich meinem lieben Mann, Dipak Bhadra, der mich während der ganzen Arbeit moralisch unterstützt hat.

Diese Arbeit ist Teil des Forschungsprogramms des Sonderforschungsbereichs 161 "Hyperfeinwechselwirkungen" der DFG.

L E B E N S L A U F

=====

- 10.03.1952 geb. in Delmenhorst
 Vater: Emil Luszik, Landwirt
 Mutter: Herta Luszik, geb. Stephan, Hausfrau
- 1958 - 1962 Grundschule in Heide I (bei Delmenhorst)
- 1962 - 1970 Gymnasium an der Willmsstr. in Delmenhorst
- Mai 1970 Abitur mit Auszeichnung
- 1970 - 1980 Studium der Physik an der Universität Hamburg
- Juli 1973 Vordiplom mit der Gesamtnote "gut"
- Aug. 1980 Diplomhauptprüfung mit der Gesamtnote "sehr gut"
 Thema der Diplomarbeit: "Messung der $^{197}\text{Au}(p,f)$ -
 Anregungsfunktion und Bestimmung von Energie- und
 Massenverteilungen der Spaltfragmente aus ^3He -
 induzierter Spaltung an ^{169}Tm , ^{197}Au , ^{206}Pb ,
 ^{209}Bi und ^{238}U bei $E(^3\text{He}) = 41 \text{ MeV}$."
- seit 1.9.1980 wissenschaftliche Mitarbeiterin der Freien
 Universität Berlin
- Okt. 1980 Beginn einer Doktorarbeit: "TDPAD-Untersuchungen
 in valenzfluktuierenden Seltenen Erd Systemen."
- Jan. 1981 Heirat, Ehemann: Dipak Bhadra, indischer Staats-
 bürger, Betriebswirt

Berlin, den 29.4. 1985

Charlie Luszik-Bhadra

